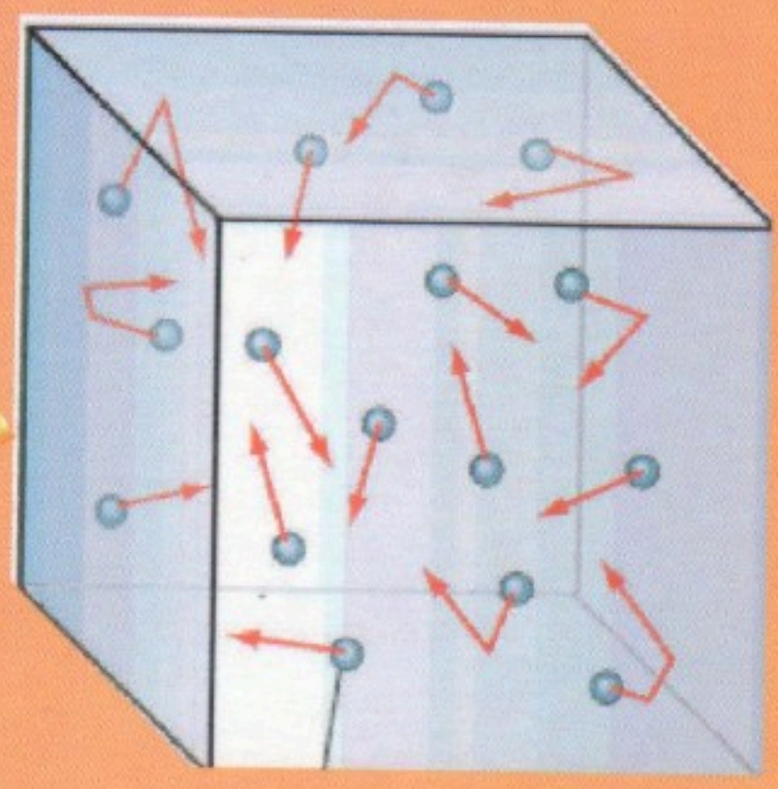
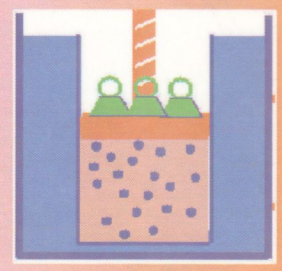
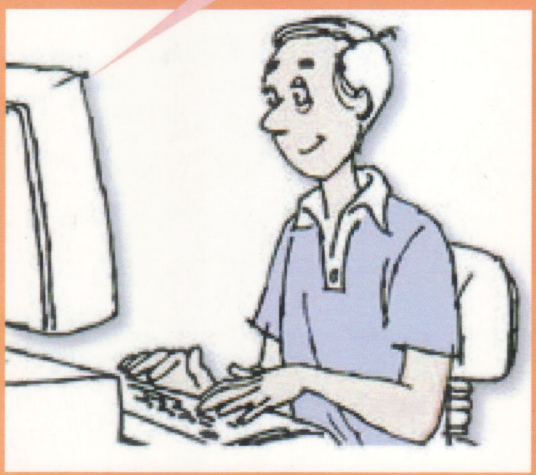
Liviu LEONTIE Violeta GEORGESCU

TERMODINAMICĂ ŞI FIZICĂ STATISTICĂ -PROBLEME REZOLVATE-



editura Tehnopress





ISBN 973-702-463-X

III-13263

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III-13.263

Liviu LEONTIE
Violeta GEORGESCU

TERMODINAMICĂ ŞI FIZICĂ STATISTICĂ
-PROBLEME REZOLVATE-

135590
B.C.U. - IASI

editura Tehnopress
Iaşi-2007

Referent ştiinţific
Prof. asociat dr. **Ioan MERCHEŞ**
Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi
Prof. univ. dr. **M. SOROHAN**
Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi

EDITURA TEHNOPRESS
Str. Zimbrului nr.17
700047 Iaşi
Tel./fax: 0232 260092
E-mail: office@tehnopress.ro
http://www.tehnopress.ro
EDITURĂ ACREDITATĂ CNCSIS

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
LEONTIE, LIVIU
Termodinamică şi fizică statistică: probleme rezolvate / Liviu Leontie, Violeta Georgescu – Iaşi: Tehnopress, 2007

Bibliogr.
ISBN 978-973-702-463-3

I. GEORGESCU, VIOLETA

53:519.22
536.7

ISBN 978-973-702-463-3

PREFAŢĂ

Lucrarea de faţă reprezintă o culegere de peste 200 de probleme, axată, în principal, pe tematica cursului de *Fizică Moleculară şi Termodinamică*, predat studenţilor din anul întâi al Facultăţii de Fizică, fiind concepută ca un instrument util de lucru în studiul individual al studentului, precum şi în activităţile didactice (seminar) desfăşurate în spiritul *procesului Bologna*.

Problemele din culegere sunt grupate pe 8 capitole, reprezentând fundamente de Termodinamică şi elemente introductive de Fizică statistică. La începutul fiecărui capitol, este prezentată o trecere în revistă a principalelor concepte şi legi, utilizate în rezolvarea problemelor respective.

Problemele propuse au rolul de a introduce cititorul în topica de curs, îl familiarizează cu valorile numerice ale unor mărimi de bază din termodinamică, dar îl şi pun, totodată, în faţa unor situaţii provocatoare, care urmăresc a stimula "apetitul" în rezolvarea problemelor şi, implicit, a dezvolta abilitatea de rezolvitor de probleme.

Urmărind sporirea interesului cititorului în parcurgerea materialului, problemele propuse cuprind numeroase elemente cu caracter aplicativ, făcând, în acelaşi timp, trimiteri la fizica (termodinamica) mediului atmosferic.

Problemele propuse în prima parte a culegerii sunt rezolvate integral în partea a doua, constituind astfel un instrument util atât pentru studentul care se iniţiază, precum şi pentru acela care se perfecţionează în activitatea

de rezolvare a problemelor. Acestuia din urmă i se adresează problemele cu grad de dificultate mai ridicat, notate cu (*).

Prin problematica abordată, culegerea se adresează nu numai studenților anului I ai Facultăților de Fizică, ci și acelora din anii mai mari, precum și absolvenților-profesori în învățământul preuniversitar care se pregătesc pentru examenele de definitivare, pentru obținerea gradului didactic II, sau pentru concursurile de ocupare a catedrelor vacante. Acestora li se pretează abordarea problemelor cu grad de dificultate sporit.

Recomandăm parcurgerea lucrării "cu creionul în mână", într-o proporție cât mai însemnată, inclusiv a problemelor cuplate prin enunț sau/și rezolvare, precum și a explicațiilor și comentariilor cuprinse în rezolvări, în cadrul studiului individual obligatoriu al studenților aflați pe niveluri diferite de pregătire.

Autorii

CUPRINS

		Enunțuri	Rezolvări
C A P I T O L U L 1. TEMPERATURA. TERMOMETRIE. CARACTERISTICI TERMICE ALE CORPURILOR	6		108
CAPITOLUL 2. LEGILE GAZULUI IDEAL	16		122
CAPITOLUL 3. CĂLDURA. CALORIMETRIE	27		137
CAPITOLUL 4. PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII	35		
4.1. Relații termodinamice. Identități	39		154
4.2. Lucrul mecanic în termodinamică	42		163
4.3. Coeficienți calorici	43		168
4.4. Transformări de stare ale gazului ideal	45		171
4.5. Stabilitatea atmosferei	49		183
CAPITOLUL 5. AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII	50		
5.1. Relații termodinamice. Identități	53		190
5.2. Mașini termice	54		191
5.3. Entropia	57		200
5.4. Efectul Joule-Thomson	60		209
CAPITOLUL 6. POTENȚIALE TERMODINAMICE	62		
6.1. Relații termodinamice. Identități	67		216
6.2. Teorema lui Nernst	69		220
6.3. Aplicații ale metodei potențialelor termodinamice	70		222
CAPITOLUL 7. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ			

A GAZELOR 76

7.1. Structura substanței 86 238

7.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare (presiunea gazului perfect) 86 242

7.3. Viteza mișcării termice a moleculelor 88 248

7.4. Energia internă. Călduri specifice 89 250

7.5. Gazul ideal sub acțiunea unui câmp de forțe conservativ 90 254

7.6. Distribuția moleculelor după viteze 93 266

7.7. Disipația atmosferică 96 282

CAPITOLUL 8. ELEMENTE DE FIZICĂ STATISTICĂ 98 290

ANEXA 1 308

ANEXA 2 309

ANEXA 3 312

BIBLIOGRAFIE 315

CAPITOLUL 1

TEMPERATURA. TERMOMETRIE. CARACTERISTICI TERMICE ALE CORPURILOR

Recapitulare. Relații utile

Noțiunea de temperatură a fost introdusă pentru a caracteriza starea de încălzire a unui corp (sistem).

- *Temperatura empirică* este un parametru de stare intensiv, a cărui valoare este aceeaşi în tot cuprinsul unui sistem izolat. El determină complet, împreună cu parametrii de poziție (extensivi), starea de echilibru termodinamic (termic şi mecanic) a acestuia.

Între temperatură şi ceilalți parametri de stare ai sistemului există relații care pot fi stabilite pe cale experimentală sau teoretică, ceea ce permite determinarea temperaturii prin măsurarea directă a altor parametri de stare (măsurare indirectă).

- Pentru măsurarea temperaturii este necesară o relație între temperatură (t) şi un parametru de stare convenabil ales (X).

Cea mai simplă şi convenabilă este aceea care se exprimă printr-o funcție de gradul I, de forma

$$t = aX + b, \qquad (1.1)$$

în care a şi b sunt două constante ce pot fi determinate (experimental). Relaţia de mai sus caracterizează o *dependenţă liniară* între temperatura t şi mărimea termometrică, X.

- În calitate de *termometru primar* (în raport cu care se etalonează toate celelalte termometre, numite *secundare*) a fost ales termometrul cu gaz ideal, care suferă o transformare izocoră.

Temperatura măsurată cu acesta se exprimă printr-o relaţie de forma:

$$T = a \cdot p, \qquad (1.2)$$

unde T reprezintă temperatura absolută, cu p se notează presiunea gazului (H_2, He), iar a este o constantă, ce poate fi explicitată cu ajutorul legilor gazului ideal.

- Între valorile temperaturii măsurate în cele două scări uzuale, Kelvin (scara temperaturilor absolute, notate cu T şi exprimate în K) şi Celsius (temperatura notată cu t şi exprimată în °C) există *relaţia de conversie*:

$$T = t + 273{,}15, \qquad (1.3)$$

unde T_0=273,15 K reprezintă temperatura de topire a gheţii la presiune atmosferică normală.

- Alegând două *puncte fixe* în scara Celsius, cărora li se atribuie valorile de temperatură 0, respectiv 100 şi măsurând valorile corespunzătoare, X_0 şi X_{100}, ale mărimii termometrice respective (lungimea coloanei de mercur, presiunea gazului la volum constant, rezistenţa firului metalic, etc.), temperatura poate fi determinată prin relaţia:

$$t = 100\frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}. \qquad (1.4)$$

- Temperatura poate fi determinată în *scara absolută* a gazului ideal în funcţie de un singur reper, de exemplu temperatura punctului triplu al apei (T_{tr}=273,16 K), sub forma:

$$T = \frac{p}{p_{tr}} T_{tr}. \qquad (1.5)$$

Trecând la limită în ultima relaţie, se obţine *definiţia temperaturii* în *scara extrapolată a gazului ideal*:

$$T = 273{,}16\ K \cdot \lim_{p \to 0}(p / p_{tr}), \qquad (1.6)$$

care coincide cu scara absolută de temperaturi.

Termometrele *secundare* cele mai răspândite sunt cele *cu lichid*, *termometrele cu rezistor* şi *termoelementele* (*termometrele termoelectrice*).

- Termometrul cu lichid (de dilataţie) se bazează pe variaţia liniară a volumului cu temperatura, descrisă de legea:

$$V = V_0(1 + \gamma t), \qquad (1.7)$$

unde V este volumul corpului termometric (lichid) la temperatura t, V_0 este volumul corpului termometric la 0 °C, iar cu γ se notează coeficientul de dilatare termică în volum al corpului termometric. Temperatura indicată de termometrul cu lichid este dată de relaţia:

$$t = \frac{\Delta V}{(\gamma_l - \gamma_r)V_0}, \qquad (1.8)$$

în care ΔV reprezintă variația de volum măsurată (în raport cu starea de la 0 °C) sau *aparentă*, iar cu γ_l și γ_r se notează coeficienții de dilatare termică în volum pentru corpul termometric, respectiv rezervor.

- Funcționarea termometrelor cu rezistor are la bază variația liniară a rezistenței electrice (R) a unui conductor metalic cu temperatura sa (t), după o lege de forma:

$$R = R_0(1+\alpha \cdot t), \qquad (1.9)$$

unde R_0 este rezistența acestuia la 0 °C, iar α-coeficientul de temperatură al rezistenței electrice pentru materialul respectiv. Temperatura măsurată cu acest termometru se exprimă prin relația:

$$t = \frac{R - R_0}{R_0 \alpha}. \qquad (1.10)$$

- Termometrul cu termistor funcționează pe baza legii de variație exponențială a rezistenței electrice a unui semiconductor cu temperatura, descrise de formula:

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta E}{2kT}} = R_0 e^{\frac{B}{T}}, \qquad (1.11)$$

unde R este rezistența la temperatura curentă T, R_0 și B (egal cu $\Delta E/2k$) sunt constante care depind de natura materialului (și de caracteristicile geometrice ale eșantionului utilizat), ΔE reprezintă lărgimea benzii interzise, iar k este constanta lui Boltzmann (k=1,38×10^{-23} J/K). Prin logaritmarea relației (1.11), se obține o dependență ln$R$=f(10^3/T) liniară:

$$\ln R = \frac{B}{T} + \ln R_0 = \frac{\Delta E}{2kT} + \ln R_0 \text{ sau } \ln R = \frac{\Delta E}{2000k} \cdot \frac{10^3}{T} + \ln R_0, \qquad (1.12)$$

ușor de reprezentat grafic, care permite determinarea temperaturii (etalonarea termistorului) și a caracteristicilor materialului (mărimea ΔE).

- Termometrele termoelectrice se bazează pe *efectul Seebeck*, în virtutea căruia tensiunea termoelectromotoare (t.t.e.m., E) ce apare într-un circuit închis alcătuit din două metale distincte având capetele sudate și menținute la temperaturi diferite (t_1>t_2) este direct proporțională cu diferența dintre temperaturile celor două suduri. Acest comportament poate fi descris de legea

$$E = \alpha(T_1 - T_2) = \alpha \cdot \Delta T, \qquad (1.13)$$

cu factorul α reprezentând *coeficientul Seebeck* pentru perechea de metale respective. Acesta coincide cu sensibilitatea termocuplului, S (variația t.t.e.m. când diferența de temperatură măsurată variază cu un grad). Din ultima relație rezultă imediat:

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \frac{E}{S} \text{ sau } \Delta t = t_1 - t_2 = \frac{E}{S} \text{ (numeric)}. \qquad (1.14)$$

În practică, temperatura sudurii 2 (sudura "rece") este menținută constantă, în particular, 0 °C, așa încât temperatura măsurată cu termocuplul (temperatura sudurii "calde") este descrisă de formula

$$t = \frac{E}{S}. \qquad (1.15)$$

Variația temperaturii de măsurat (a sudurii 1) se exprimă, în aceste condiții, sub forma:

$$\Delta t = \frac{\Delta E}{S}, \qquad (1.16)$$

cu ΔE reprezentând variația t.t.e.m. în circuit.

- *Caracteristicile termice* ale corpurilor pot fi descrise cu ajutorul *coeficientului de dilatare termică în volum*, *coeficientului termic al presiunii* şi *compresibilității izoterme*, exprimate respectiv prin relațiile:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1.17}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{1.18}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{1.19}$$

Între cei trei coeficienți există relația

$$\alpha = \beta \cdot \kappa \cdot p. \tag{1.20}$$

Probleme propuse

1.1. Temperatura T poate fi definită într-o scară cu un singur punct fix, prin relația $T = (X / X_f)T_f$, unde T_f este temperatura punctului fix respectiv, iar X şi X_f sunt valorile mărimii termometrice la temperatura T, respectiv T_f. În scara gazului ideal, ca punct fix este ales punctul triplu al apei, cu temperatura T_f=T_{tr}=273,16 K.

Măsurând presiunea înregistrată într-un termometru cu gaz la volum constant, la punctul triplu al apei şi la punctul de fierbere al unui lichid, s-au

obținut valorile de 600 Torr, respectiv 800 Torr. Să se determine temperatura punctului de fierbere a lichidului respectiv. Să se obțină o valoare mai exactă a punctului de fierbere, luând în considerare faptul că volumul rezervorului a crescut de fapt cu 1 % între cele două temperaturi.

1.2. Un termometru cu gaz la volum constant cu două puncte fixe (t_1=-80 °C şi t_2=+80 °C) se etalonează după legea $t = t_0 + \alpha p$, unde t_0 reprezintă temperatura de „zero absolut" (corespunzătoare presiunii p=0). Valorile măsurate ale presiunii în cele două puncte fixe sunt p_1=0,8 atm, respectiv p_2=1,6 atm. Să se determine constantele t_0 şi α.

1.3. Un termometru cu gaz la presiune constantă a fost etalonat considerând corpul său termometric, aerul, gaz ideal (coeficientul de dilatare izobară α=1/273,15 K^{-1}=3,6610×10^{-3} K^{-1}). Să se determine temperatura t' indicată de un astfel de termometru, dacă temperatura măsurată în scara gazului ideal este t, ținând seama de valoarea reală, α'=3,6728×10^{-3} K^{-1}, a coeficientului de dilatare al aerului. Care este corecția δt corespunzătoare la temperatura t=100 °C? Coeficientul de dilatare al rezervorului este γ=0.03×10^{-3} K^{-1}.

1.4. Pentru a realiza un termometru de dilatație, se utilizează un tub cilindric de sticlă cu diametrul de 1 mm, prevăzut cu un rezervor la capăt, în care se toarnă 4,32 cm^3 de mercur. Care trebuie să fie distanța dintre două diviziuni consecutive cu valoarea de 1 °C, pe tija termometrului gradat în

scara Celsius? Se cunoaşte coeficientul de dilatare termică în volum al mercurului, $\gamma = 1{,}82\times10^{-4}$ K^{-1}.

1.5. Pentru măsurători de precizie se utilizează un termometru cu mercur (coeficientul de dilatare: γ=1,82×10^{-4} K^{-1}) cu scala de 5 grade Celsius, având diviziunea de 0,01 grade. Să se determine distanţa dintre două diviziuni consecutive ale acestui termometru, dacă diametrul capilarului este D=0,122 mm, iar volumul mercurului din rezervor în poziţia de zero a coloanei este egal cu 2250 mm^3. Se neglijează dilatarea sticlei termometrului.

*1.6. Un termometru de dilataţie cu mercur (coeficientul de dilatare: γ=1,82×10^{-4} K^{-1}), introdus în tubul de măsură al unei conducte de aburi până la diviziunea de 120 °C, indică 360 °C. Ştiind că temperatura reală a vaporilor este de 373 °C, să se determine temperatura coloanei de mercur din capilar. Care este eroarea relativă de măsură? Se cunoaşte că la etalonare, termometrul a fost introdus până în dreptul aceleiaşi diviziuni (120 °C).

1.7. Coeficientul de dilatare izobară al mercurului variază cu temperatura t (°C) după legea:

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = at^2 + bt + c, \qquad (1.7.1)$$

în care V_0 reprezintă volumul la t=0 °C, iar a, b şi c sunt constante egale, respectiv, cu 3,45×10^{-10} grd^{-3}, 5,90×10^{-9} grd^{-2} şi 1,817×10^{-4} grd^{-1}. Să se

determine ce temperatură va indica termometrul cu mercur, dacă termometrul cu gaz ideal indică 50 °C. Care sunt corecţia de temperatură, respectiv eroarea relativă corespunzătoare? Etalonarea termometrului cu mercur a fost astfel efectuată, încât indicaţiile sale coincid cu acelea ale termometrului cu gaz ideal la 0 °C şi 100 °C.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
FIZICĂ

1.8. Un termometru de dilataţie utilizează în calitate de corp termometric mercurul, al cărui volum variază cu temperatura t (°C), măsurată în scara gazului ideal, după legea:

$$V = V_0(at^2 + bt + c), \qquad (1.8.1)$$

unde V_0 este volumul la t=0 °C, iar a, b şi c sunt constante egale, respectiv, cu 0,8×10^{-8} grd^{-2}, 1,818×10^{-4} grd^{-1} şi 1. Ştiind că indicaţiile acestui termometru coincid cu acelea măsurate cu termometrul cu gaz ideal la 0 °C şi la 100 °C, să se determine temperatura θ indicată de termometrul cu mercur, dacă temperatura măsurată în scara gazului ideal este de 40 °C. Care este corecţia de temperatură şi ce eroare relativă îi corespunde?

1.9. Măsurând rezistenţa unui fir de platină, s-a găsit valoarea de 7,000 Ω în puctul de topire al gheţii (0 °C), 9,705 Ω în punctul de fierbere al apei (100 °C) şi 18,387 Ω în punctul de fierbere al sulfului (444,60 °C).

Se consideră o dependenţă liniară a rezistenţei de temperatură, după legea $R = R_0(1+\alpha t)$, în care constantele R_0 şi α se determină din măsurătorile la punctul de topire al gheţii şi la cel de fierbere al apei. Să se

calculeze ce temperatură va indica acest termometru în punctul de fierbere al sulfului.

1.10. În problema precedentă, pentru a mări precizia de etalonare, se consideră o lege pătratică de forma $R = R_0(1+\alpha t+\beta t^2)$. Să se determine valorile constantelor R_0, α şi β. Ce eroare se obţine în punctul de fierbere al apei, prin neglijarea termenului pătratic în problema anterioară?

1.11. Un termocuplu Cupru-Constantan, cu sudura rece menţinută la 0 °C, are o tensiune termoeletromotoare (t.t.e.m.) de 4,28 mV când sudura caldă are 100 °C şi de 9,29 mV când temperatura sudurii calde este de 200 °C. Considerând valabilă o lege parabolică de variaţie a t.t.e.m. (E) în funcţie de diferenţa de temperatură (θ), de forma $E = a\theta^2 + b\theta$, în care a şi b sunt constante, să se determine: (a) forma explicită a acestei dependenţe, (b) până la ce temperatură dependenţa $E(\theta)$ poate fi considerată liniară, cu o eroare ce nu depăşeşte 1 %.

1.12. O bară de aluminiu (coeficientul de dilatare liniară: α_1=2,4×10^{-5} K^{-1}) are lungimea l_{01}= 1,2 m la temperatura de 0 °C. Ce lungime l_{02} trebuie să aibă o bară de cupru (coeficientul de dilatare liniară: α_2=1,7×10^{-5} K^{-1}) la 0 °C, pentru ca diferenţa dintre alungirile celor două bare să nu depindă de temperatură?

1.13. O ruletă metalică (coeficientul de dilatare termică liniară α=1,7×10^{-5} K^{-1}) cu lungimea de 5 m este gradată la temperatura de 20 °C. Ea este folosită în exterior, la temperatura de -25 °C. Să se determine:
(a) cu cât variază lungimea sa; (b) ce va indica ruleta la măsurarea unei distanţe de 4 m.

1.14. Pentru determinarea coeficientului de dilatare termică în volum al unui corp solid izotrop (metal), se poate utiliza următoarea metodă. O bară din materialul respectiv, având masa m şi densitatea ρ_0 la 0 °C, este introdusă într-un balon de sticlă cu vârful alungit. Balonul se umple apoi complet cu mercur la 0 °C şi la temperatura camerei, t (°C). Prin cântărire, se obţine masa mercurului turnat la cele două temperaturi, M_0, respectiv M_t. Se cunosc: pentru mercur, densitatea la 0 °C, ρ_{0Hg}, şi coeficientul de dilatare volumică, γ_{Hg}; pentru sticlă, coeficientul de dilatare volumică, γ_s. Să se determine, pe baza acestor date, coeficientul de dilatare volumică, γ, al metalului.

1.15. Se taie un cilindru din cuarţ la temperatura t_1=20 °C, având raza r_1=5 mm şi înălţimea h_1=30 mm. Să se determine volumul acestui cilindru la temperatura t_2=300 °C, dacă se cunosc coeficienţii de dilatare liniară ai cuarţului pe cele două direcţii, $\alpha_{\parallel} = 7,20\times10^{-5}$ K^{-1} (pe direcţia înălţimii) şi $\alpha_{\perp} = 1,32\times10^{-5}$ K^{-1} (pe direcţia razei).

1.16. Într-un vas cu apă la 0 °C plutește o bucată de gheață. Cum se va modifica nivelul apei din vas la topirea integrală a gheții, dacă temperatura finală a apei este aceeași?

1.17. Să se demonstreze egalitatea (1.20),

$\alpha = \beta \cdot \kappa \cdot p$.

1.18. Să se calculeze densitatea apei de mare la adâncimea de 5 km, dacă densitatea ei la suprafață este ρ_0=1030 kg/m^3, iar compresibilitatea sa (în intervalul de presiuni 0-500 atm) este κ=47,5×10^{-6} atm^{-1}.

1.19. Se consideră compresibilitatea izotermă a mercurului lichid, $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, independentă de temperatură și presiune, cu valoarea de 3,8×10^{-11} Pa^{-1}. Comprimând mercurul la temperatura camerei, de la volumul V_1=1 l și presiunea p_1=1 bar, până la presiunea p_2=10^3 bari, ce variație de volum va suferi acesta? 1 bar=10^5 N/m^2 (Anexa 1).

1.20. O incintă perfect nedilatabilă este umplută complet cu mercur la 0 °C, după care este încălzită până la 10 °C. Să se determine presiunea la care este supusă incinta, dacă sunt cunoscuți coeficientul de dilatare volumică la 0 °C și presiunea atmosferică normală, $\alpha \simeq 18\times10^{-5}$ K^{-1}, precum și compresibilitatea mercurului, κ=39×10^{-7} atm^{-1}.

1.21. Mărind presiunea exercitată asupra apei, volumul său este menținut constant (în condiții neadiabatice). Se va încălzi sau se va răci apa în cursul acest proces, dacă temperatura sa inițială a fost (a) 2 °C, (b) 10 °C? Apa satisface condiția generală de stabilitate a unui corp omogen, $(\partial p / \partial V)_T < 0$. *Indicație*. Se va ține seama de anomalia termică a apei.

CAPITOLUL 2
LEGILE GAZULUI IDEAL

Recapitulare. Relații utile

În condițiile unui sistem închis (masa gazului, *m*, este constantă), sunt valabile următoarele legi, ce reflectă *transformări* ale gazului ideal. Indicele „*0*", ataşat parametrilor de stare, specifică temperatura de 0 °C.

- *Legea transformării izoterme* (Boyle-Mariotte):

$$pV = p_0V_0 = const. \quad (t\text{=const.}) \qquad (2.1)$$

- *Legea trannsformării izobare* (Gay-Lussac):

$$V = V_0(1+\alpha t) \qquad (p\text{=const.}), \qquad (2.2)$$

unde α reprezintă coeficientul mediu de dilatare termică la presiune constantă. El este acelaşi pentru toate gazele: α=0,0036609 K^{-1}=1/T_0.

- *Legea trannsformării izocore* (Charles):

$$p = p_0(1+\beta t) \qquad (V\text{=const.}), \qquad (2.3)$$

cu β-coeficientul termic al presiunii. Valoarea lui este aceeaşi pentru toate gazele şi egală cu aceea a lui α. Cei doi coeficienți au fost definiți prin relațiile (1.17) şi (1.18).

Ultimele două transformări pot fi exprimate şi în scara temperaturii absolute (relația 1.3):

$$V = \alpha V_0 T \text{ sau } \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}, \qquad (2.4)$$

$$p = \beta p_0 T \text{ sau } \frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}. \qquad (2.5)$$

- *Legea transformării adiabatice* (Poisson):

$$p_0V_0^{\gamma} = pV^{\gamma}, \qquad (2.6)$$

unde γ=C_p/C_V reprezintă exponentul adiabatic.

- *Legea transformării generale* (toți parametrii de stare variază):

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{const. sau } pV = p_0V_0(1+\alpha t). \qquad (2.7)$$

- *Ecuația de stare* a gazului ideal(Clapeyron-Mendeleev):

$$pV = \nu RT, \qquad (2.8)$$

unde

$$R = \frac{pV}{\nu T} = \frac{pV_{\mu}}{T} = 8{,}314472 \text{ J/(mol·K)} \qquad (2.9)$$

este *constanta universală a gazelor*, iar ν reprezintă cantitatea de substanță (numărul de moli), ce poate fi exprimată în funcție de masă, ν=m/μ, volum, ν=V/V_{μ}, sau număr de molecule, ν=N/N_A. μ reprezintă masa molară, V_{μ}-volumul molar, iar N_A-numărul lui Avogadro (6,02214179 x 10^{23} mol^{-1}). V_{μ} are valoarea constantă, în aceleaşi condiții de temperatură şi presiune. În particular, în condiții normale (T_0=273,15 K şi p_0=1,01325×10^5 N/m^2), volumul molar este o constantă:

$$V_{\mu 0} = \frac{RT_0}{p_0} = 22{,}413996\times10^{-3} \text{ m}^3\times\text{mol}^{-1}. \qquad (2.10)$$

- *Legea lui Dalton* (legea presiunilor parțiale): presiunea unui sistem alcătuit dintr-un amestec de gaze perfecte, care nu reacționează chimic între ele, este egală cu suma presiunilor parțiale ale constituenților. Ea se exprimă prin relația:

$$p = p_1 + p_2 + .. + p_k , \qquad (2.11)$$

în care p este presiunea amestecului, iar p_i (i=1, 2,...k)-presiunea parțială a componentei i. Aceasta se poate determina din relația $p_i = \nu_i RT/V$, unde ν_i este numărul de moli ai componentei i, V-volumul ocupat de amestec, iar T-temperatura.

Probleme propuse

2.1. Utilizând datele prezentate mai jos pentru izotermele experimentale ale azotului la 0 °C şi acetilenei la 20 °C, să se arate că legile gazului ideal sunt valabile numai în cazul $p \to 0$ (gaz extrem de rarefiat). V^* reprezintă volumul relativ sau de referință ($V^* = \frac{V}{V_{T=273\ K, p=1\ atm}}$), egal cu 1 la temperatura de 0 °C şi presiunea de 1 atm.

N_2 la 0 °C		C_2H_2 la 20 °C	
p (atm)	V^*	p (atm)	V^*
0,33333	3,000087	1,00	1,00000
0,66667	1,50016	31,60	0,02892
1,00000	1,00000	45,80	0,01705

19,02150	0,052190	84,20	0,00474
23,76290	0,041712	110,50	0,00411
28,49680	0,034735	176,00	0,00365
37,95260	0,026014	282,20	0,00333
50,00000	0,019692	398,70	0,00313
52,21600	0,018856		
100,00000	0,009846		
200,00000	0,005181		
400,00000	0,0031392		
600,00000	0,0025380		
800,00000	0,0022449		
1000,00000	0,0020641		

2.2. O anvelopă de automobil are volumul de 20 dm^3 şi conține aer la suprapresiunea de 2,5 atm. Să se determine volumul aerului care iese din anvelopă în mediul ambiant, la presiunea de 1 atm, în urma unei pene apărute în anvelopa respectivă. Procesul este presupus izoterm.

2.3. O cameră de bicicletă trebuie umflată la presiunea de 3 atm şi volumul de 1,5 dm^3. Câte pompări lente sunt necesare în acest scop, dacă se utilizează o pompă de bicicletă al cărei volum de lucru este de 100 cm^3? Se vor considera următoarele cazuri: (a) camera este inițial complet dezumflată (volumul aerului conținut este egal cu zero), (b) camera conține inițial aer la presiunea atmosferică de 1 atm.

2.4. Un vas cilindric cu volumul de 40 dm^3, având pereții termoconductori, conține aer la presiunea de 10 atm. Care va fi volumul de aer (la presiunea atmosferică) care se scurge în atmosfera ambiantă, la presiunea de 1 atm, la deschiderea vasului? Ce volum de aer la presiunea atmosferică dată trebuie pompat lent din exterior, pentru a se realiza procesul invers, adică presiunea aerului din vas să crească de la 1 atm la 10 atm? Se va considera 1 atm$\approx 10^5$ Pa.

2.5. Un vas cubic cu volumul de 50 l conține aer la temperatura de 27 °C și presiunea egală cu cea atmosferică. Încălzind vasul la temperatura de 187 °C, ce forță netă se va exercita asupra fiecărei fețe? Se neglijează dilatarea vasului.

2.6. Heliul este comprimat adiabatic de la presiunea atmosferică și temperatura de 10 °C, până la presiunea de 8 atm. Să se determine temperatura finală a gazului. Se cunoaște exponentul adiabatic al heliului, γ=5/3.

2.7. Un compresor comprimă aerul (μ=28,9 g/mol) după legea $pV^n = const$, cu n=1,25, de la presiunea atmosferică și temperatura de 20 °C, până la presiunea de 1 MPa. Să se calculeze temperatura finală a aerului.

2.8. O cantitate de 10 moli de gaz ocupă volumul de 400 l la 0 °C. Să se calculeze presiunea gazului, utilizând: (a) ecuația de stare Clapeyron-Mendeleev; (b) ecuația de stare Van der Waals:

$$\left(p+\frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V}-b)=RT, \qquad (2.8.1)$$

în care $\tilde{V}$ este volumul molar, iar a=0,14 N·m^4/mol^2 și b=3,2×10^{-5} m^3/mol sunt constante specifice gazului (p, T și R au aceeași semnificație ca la punctul a).

2.9. Să se calculeze densitatea metanului (CH_4) la temperatura t=20 °C și presiunea p=5 atm.

2.10. Să se calculeze masa moleculară relativă a unui gaz cu masa de 85,4 g, care exercită o presiune de 50 atm asupra pereților recipientului cu volumul de 2 l, la temperatura de 127 °C.

2.11. O butelie cu voumul de 4 l conține oxigen la temperatura de 15 °C și presiunea de 2,5 MPa. Cunoscând densitatea oxigenului în condiții normale de temperatură și presiune, egală cu 1,4 kg/m^3, să se determine masa gazului din butelie.

2.12. O butelie conținând 19 kg de aer comprimat, la presiunea de 9,5 atm, este păstrată într-un depozit la temperatura de 7 °C. Ea este prevăzută cu o valvă de siguranță, care se deschide la presiunea de 10 atm. Cât aer va fi eliberat din butelie, când aceasta este mutată într-un atelier unde temperatura este de 27 °C?

2.13. Densitatea unui gaz poate fi determinată în modul următor. Se umple un balon de volum V cu gazul de studiat, la presiunea H (în Torr) şi se cântăreşte, obţinându-se masa M. După aceea se scoate o cantitate de gaz din balon, presiunea scăzând la h (în Torr), iar masa rezultată din cântărire devine m. Pe baza acestor date, să se calculeze densitatea gazului la presiunea atmosferică, H_0.

2.14. Un recipient de volum V=2,0 dm^3, conţinând aer la presiunea atmosferică, p_0=760 Torr, este vidat izoterm cu viteza de evacuare C=200 cm^3/s ($C=\delta V/dt$, volumul de aer evacuat în unitatea de timp) independentă de presiune. Să se determine presiunea în vas la momentul t. După cât timp presiunea din recipient devine p=1 Torr?

*2.15. Puterea sau viteza de evacuare a unei pompe, K, reprezintă volumul de gaz evacuat de pompă în unitatea de timp (1 s) la presiunea existentă în acel moment în pompă. Considerând K o constantă (în general, depinde de presiune), să se afle dependenţa presiunii din vasul vidat în funcţie de timp, dacă pompa şi vasul comunică printr-un capilar de lungime l şi diametru D, iar gazul din vas este suficient de rarefiat (parcursul liber mijlociu al moleculelor este mult mai mare decât D). În aceste condiţii, debitul masic al gazului prin capilar este dat de relaţia

$$\frac{\delta m}{dt}=\frac{p_1-p_2}{w}\ \text{(Knudsen)}, \qquad (2.15.1)$$

cu

$$w=2{,}18\times10^4\frac{l}{D^3}\sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

exprimat în unităţi CGS (T-temperatura, μ-masa molară), iar p_1 şi p_2-presiunile la capetele capilarului dinspre vas, respectiv pompă. Procesul se consideră izoterm.

2.16. Un gaz ideal se destinde după legea $p=\frac{const.}{V^n}$, unde p şi V reprezintă respectiv presiunea şi volumul, iar n este un indice pozitiv, (a) subunitar, (b) supraunitar. Se încălzeşte sau se răceşte gazul în cele două cazuri?

2.17. Un vas umplut cu 1,4 kg de azot (μ_1=28 g/mol) la temperatura de 27 °C şi presiunea de 3 atm comunică printr-un tub prevăzut cu robinet cu un vas ce conţine 3,2 kg de oxigen (μ_2=32 g/mol), la aceeaşi temperatură şi presiunea de 5 atm. Deschizând robinetul, cele două gaze se amestecă. Să se determine volumul fiecărui vas şi presiunea finală a amestecului. Ambele vase, precum şi tubul de legătură se consideră cu pereţi rigizi şi termoizolatori. Se va considera 1 atm=10^5 Pa.

2.18. Se consideră un amestec de gaze ideale, cu masele m_i (i=1, 2, 3,...) şi masele molare μ_i. Punând condiţia de conservare a numărului de particule (molecule), să se determine masa molară medie (μ) a amestecului cu masa totală m. Să se expliciteze μ în funcţie de compoziţia procentuală masică şi volumică a amestecului, exprimată de concentraţia masică

$g_i=m_i/m$, respectiv volumică $r_i=V_i/V$ (în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune). Ce legătură există între r_i şi g_i? *Aplicaţie numerică* pentru aer: r_1=78 % (N_2), r_2=21 % (O_2), r_3=1 % (Ar).

2.19. Un vas de volum de 1000 cm^3 conţine 2 g de iod, la temperatura de 1000 K. Cunoscând gradul de disociere, α=27 % (α se defineşte ca fracţiunea din molecule care disociază în atomi), al iodului molecular, să se determine presiunea din vas la temperatura respectivă. De câte ori creşte presiunea din cauza disocierii? Se cunoaşte masa molară a iodului molecular, $\mu=254\times10^{-3}$ kg/mol.

2.20. Într-o fiolă cu volumul de 5 cm^3 se află 10 g de radiu (^{226}Ra), preparat radioactiv ce emite particule α (nuclee de He) cu periada de înjumătăţire de 1620 ani. Cu cât la sută se modifică presiunea din fiolă (iniţial fiind de 760 Torr) după 6 luni, dacă temperatura se menţine constantă, la valoarea de 20 °C?

CAPITOLUL 3
CĂLDURA. CALORIMETRIE

Recapitulare. Relaţii utile

- Capacitatea calorică, C, a corpului se defineşte prin relaţia:

$$C=\frac{\delta Q}{dT}, \qquad (3.1)$$

în care δQ reprezintă căldura schimbată de corp cu mediul exterior, care conduce la variaţia temperaturii sale cu dT. Unitatea de măsură este J/K.

- Căldura specifică, c, a unui corp de masă M, care îşi variază temperatura cu dT în urma schimbului de căldură δQ cu mediul exterior, se defineşte ca

$$c=\frac{1}{M}\frac{\delta Q}{dT}, \qquad (3.2)$$

având ca unitate de măsură J/(kg·K).

- Căldura molară, $\tilde{C}$ (sau C, cum o vom nota pentru simplitate, dar fără a o confunda cu capacitatea calorică), a unei substanţe este definită prin:

$$\tilde{C}=\frac{1}{\nu}\frac{\delta Q}{dT}, \qquad (3.3)$$

cu unitatea corespunzătoare, J/(mol·K).

Având în vedere cele trei forme corespunzătoare prin care se exprimă căldura elementară schimbată de un corp cu mediul exterior:

$$\delta Q = CdT = McdT = \nu\tilde{C}dT\,, \qquad (3.4)$$

rezultă imediat *relațiile dintre cei trei coeficienți calorici*:

$$C = m\cdot c;\ \tilde{C} = \mu\cdot c\,. \qquad (3.5)$$

- Căldura Q schimbată de corp cu mediul exterior, care conduce la o variație finită a temperaturii sale, de la T_1 la T_2, se obține prin integrarea lui (3.4):

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT = \int_{T_1}^{T_2} McdT = \int_{T_1}^{T_2} \nu\tilde{C}dT\,, \qquad (3.6)$$

unde, în general, coeficienții calorici sunt funcții de temperatură: $c=c(T)$, $C=C(T)$, $\tilde{C} = \tilde{C}(T)$.

- Pentru intervale de temperatură finite, pot fi utilizate valorile medii ale coeficienților calorici, de exemplu:

$$\overline{c} = \frac{1}{M}\frac{Q}{T_2 - T_1}\,. \qquad (3.7)$$

- Dacă pe intervalul de temperatură respectiv coeficienții calorici sunt constanți, atunci valoarea medie coincide cu cea locală și căldura schimbată cu mediul exterior are forma cea mai simplă:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = \nu\tilde{C}\Delta T,\ \text{cu}\ \Delta T = T_2 - T_1\,. \qquad (3.8)$$

Exprimând la modul general căldura elementară schimbată de sistem cu mediul exterior, ca funcție de variația a doi parametri de stare, se pot scrie expresiile:

$$\delta Q = \nu C_V dT + \nu\lambda_V dV\,, \qquad (3.9.a)$$

$$\delta Q = \nu C_p dT + \nu\lambda_p dV\,, \qquad (3.9.b)$$

$$\delta Q = \nu k dp + \nu l dV\,, \qquad (3.9.c)$$

în care au fost introduși, pe lângă căldurile molare C_V și C_p, încă patru coeficienți calorici: λ_V, λ_p, k și l, care au semnificația unor călduri latente molare. Indicii „p" și „V" atașați coeficienților calorici marchează condițiile izobare, respectiv izocore în care are loc schimbul de căldură.

- Dacă în sistem are loc o transformare de fază (la presiune și temperatură constante), atunci căldura se exprimă sub forma

$$Q = M\lambda\,, \qquad (3.10)$$

unde λ reprezintă *căldura latentă specifică* a substanței în transformarea respectivă.

- Coeficienții calorici, cu excepția capacității calorice, precum și căldura latentă specifică sau molară, sunt caracteristici ale substanței (constante de material), depinzând, totodată, de tipul transformării de stare.

Fiind o formă a schimbului de energie dintre sistem și mediul exterior, căldura se măsoară în jouli, J. În calorimetrie au fost utilizate în mod frecvent unități tolerate: caloria sau kilocaloria. Legătura dintre aceste unități și J se stabilește prin intermediul *echivalentului mecanic al caloriei*, ∂, definit ca raportul dintre lucrul mecanic consumat și căldura produsă,

$$\partial = \frac{L}{Q}\,, \qquad (3.11)$$

cu valoarea acceptată astăzi, de 4186,8 J/kcal.

- Pentru un sistem izolat termic sau adiabatic, în care, în urma schimbului de căldură între corpurile conținute (având temperaturi inițiale diferite), aflate în contact termic, se ajunge la starea de echilibru termic (corpurile au aceeaşi temperatură finală), se poate scrie *ecuația calorimetrică*:

$$\sum_{i=1}^{N} m_i c_i \Delta t_i = 0 \text{ sau } \sum_{i=1}^{n} Q^{pr}{}_i = \sum_{i=1}^{k} Q^{ced}{}_i , \qquad (3.12)$$

unde $N = n + k$ reprezintă numărul corpurilor din sistem, n-numărul acelora care primesc căldură (indicele "pr"), iar k-al acelora care cedează căldură (indicele "ced"). Căldurile primite sau cedate se iau în valoare absolută, de exemplu, $Q_i = mc|T - T_i|$, cu T temperatura de echilibru termic şi T_i-temperatura inițială.

- Schimbul (transferul) de căldură poate avea loc sub trei forme: *conducție*, *convecție* şi *radiație*.
- Pentru o bară cu lungimea l şi aria secțiunii transversale S, în regim staționar, între fluxul de căldură $\delta Q/dt$ (căldura transmisă în unitatea de timp) transmis prin conducție şi diferența de temperatură $(T_2\text{-}T_1)$ dintre capetele sale există relația:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{l} S , \qquad (3.13)$$

(legea lui Fourier), în care κ reprezintă *conductivitatea termică* a substanței şi este o constantă de material.

- Fluxul de căldură transmis prin convecție este descris de relația

$$\frac{\delta Q}{dt} = h \cdot S \cdot \Delta T , \qquad (3.14)$$

în care S este aria suprafeței prin care se efectuează transferul, iar ΔT este diferența de temperatură între suprafața încălzită şi corpul principal al fluidului cu care vine în contact. Coeficientul de convecție, h, depinde de mai mulți factori: forma şi poziția suprafeței, natura şi caracteristicile fluidului, caracterul mişcării fluidului (laminar sau turbulent) ş.a.

- Pentru energia emisă prin radiație de un corp aflat la temperatura T, este valabilă *legea Stefan-Boltzmann*, exprimată prin relația:

$$\varphi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 , \qquad (3.15)$$

unde φ este *densitatea de energie radiantă* (puterea radiantă de suprafața unitate), σ-*constanta Stefan-Boltzmann*, având valoarea $5{,}670400 \times 10^{-8}$ $W/(m^2 \cdot K^4)$, iar ε reprezintă *emisivitatea* suprafeței (un coeficient cuprins între 0 şi 1).

Probleme propuse

3.1. Căldura specifică a unui lichid variază cu temperatura după o lege parabolică, $c(\theta) = a\theta^2 + b\theta$, unde a şi b sunt constante. Să se determine căldura absorbită de lichidul respectiv, dacă temperatura sa creşte de la 0 la t (^oC). Care este căldura specifică medie pe intervalul considerat? Ce eroare se comite calculând valoarea medie a căldurii specifice ca medie aritmetică a valorilor de la capetele intervalului de temperatură?

3.2. Căldura specifică c(J/kg·K) a cloroformului depinde de temperatura θ(°C), după legea $c(\theta) = 0{,}127\theta + 941$. Să se calculeze după cât timp 1 kg de cloroform îşi triplează temperatura iniţială de 20 °C, dacă este încălzit cu o sursă termică cu puterea de 100 W, al cărei randament este de 80 %.

3.3. Într-un calorimetru din Cu (căldura specifică c_{Cu}=420 J/kg·K), cu masa de 100 g, care conţine 50 cm^3 de apă la temperatura de 12 °C, se introduce un încălzitor electric de capacitate calorică neglijabilă. Funcţionând timp de 6 minute la tensiunea de 7 V şi absorbind un curent de 1 A, apa din calorimetru este adusă la 22 °C. Neglijând pierderile termice, să se determine căldura specifică a apei. Densitatea apei este ρ_a=10^3 kg/m^3.

3.4. Într-un calorimetru cu capacitatea calorică neglijabilă, ce conţine apă la temperatura camerei (20 °C), se introduce o bucată de gheaţă cu masa de 360 g, scoasă dintr-un congelator în care temperatura este de -15 °C. Care va fi starea finală a sistemului, dacă volumul iniţial de apă din calorimetru a fost (a) 1,5 l, (b) 3,5 l? Se cunosc: pentru apă, căldura specifică, c_a=4180 J/(kg·K); pentru gheaţă, căldura specifică, $c_g \simeq 2100$ J/(kg·K) şi căldura latentă specifică de topire, $\lambda_g \simeq 3{,}4\times10^5$ J/kg.

3.5. Într-un calorimetru de capacitate calorică neglijabilă, care conţine un amestec de 5 kg apă şi 3 kg gheaţă la presiune atmosferică normală, sunt introduşi vapori de apă la temperatura de 100 °C. Care va fi

starea finală a sistemului, dacă masa vaporilor introduşi in calorimetru a fost (a) 0,3 kg, (b) 1,25 kg? Se cunosc: pentru apă, căldura specifică, c_a=4180 J/(kg·K) şi căldura latentă specifică de vaporizare, $\lambda_v = 2{,}28$ MJ/kg; pentru gheaţă, căldura latentă specifică de topire $\lambda_g \simeq 340$ kJ/kg.

3.6. Cu anumite precauţii experimentale, apa poate fi suprarăcită până la o temperatură t<0 °C. Dacă se aruncă în ea o bucată mică de gheaţă, aceasta poate declanşa procesul de îngheţare. Ce masă (m') va avea gheaţa astfel formată, din m=2 kg de apă aflată la temperatura t=-15 °C? Căldura specifică a apei suprarăcite se consideră independentă de temperatură şi egală cu căldura specifică a apei obişnuite la 0 °C, c_a=4220 J/(kg·K). Se cunoaşte căldura latentă specifică de solidificare a apei, λ_g=3,3×10^5 J/kg.

3.7. O fereastră dintr-o clădire, cu dimensiunile 1,0 m×2,5 m are un geam de sticlă cu grosimea de 0,4 cm. Câtă căldură se transmite în timp de 1 h prin fereastră, dacă temperatura în exterior se menţine la valoarea de -20 °C, iar în interior este egală cu +20 °C? Conductivitatea termică a sticlei este κ= 0,8 W/m·K.

3.8. Un perete este alcătuit din două straturi de lemn şi sticlă, ocupând fiecare câte o jumătate de perete şi având grosimea, respectiv, de 10 cm şi 0,5 cm. Care dintre cele două straturi conduce termic mai bine şi de câte ori? Conductivitatea termică a sticlei este κ_s=0,8 W/(m·K), iar a lemnului, κ_l= 0,15 W/(m·K).

3.9. Un ibric în care fierbe apă la presiunea atmosferică normală are fundul cu raza de 6 cm şi grosimea de 3 mm şi stă pe o plită cu temperatura de 150 °C. Să se calculeze rata de conducţie termică (fluxul de căldură) şi cantitatea de apă care ar putea fierbe, la modul ideal, în timp de 10 min, dacă ibricul este realizat din: (a) cupru, (b) aluminiu. Se cunosc: conductivitatea termică a cuprului şi aluminiului, 398 W/(m·K), respectiv 240 W/(m·K), precum şi căldura latentă specifică de fierbere a apei, λ=2,26 MJ/kg.

3.10. O conductă de aburi cu diametrul de 1 m şi lungimea de 100 m este acoperită cu un strat de 1 cm de material izolator, având conductivitatea termică de 0,200 cal/(cm·°C·s). Neglijând pierderile la capetele conductei, să se determine căldura pierdută de aceasta în timp de 1 secundă, dacă temperatura vaporilor este de 200 °C, iar temperatura aerului ambiant este de 20 °C.

3.11. Să se calculeze rata de tansfer termic prin convecţie pentru rezervorul unui termometru cu mercur, presupus sferic, cu diametrul de 6 mm, aflat iniţial la 20 °C, dacă acesta este plasat într-un cuptor aflat la temperatura de 200 °C. Coeficientul mediu de convecţie între suprafaţa rezervorului termometric şi aerul din cuptor este $\overline{h} = 11{,}35$ W/(m^2·K).

3.12. Densitatea fluxului de căldură convectiv la suprafaţa unui încălzitor electric este q_0=6000 W/m^2. Dacă temperatura încălzitorului este de 120 °C atunci când temperatura aerului înconjurător este de 70 °C, să se

determine coeficientul mediu de transfer termic convectiv ($\overline{h}$). Care va fi temperatura încălzitorului, dacă puterea transferată se reduce la jumătate?

3.13. Un fierbător electric are forma unui cilindru cu diametrul de 3 cm şi trebuie menţinut la temperatura de 90 °C, într-un mediu fluid cu temperatura de 25 °C. Să se calculeze puterea necesară pe unitatea de lungime a fierbătorului în cazul aerului (v$_{aer}$=10 m/s, $h_{aer} = 65$ W/(m$^2 \cdot K$)) şi al apei (v$_{apă}$=1 m/s, $h_{apă} = 4570$ W/(m$^2 \cdot K$)). Fierbătorul având lungimea mult mai mare decât diametrul, se neglijează transferul de căldură longitudinal prin convecţie, în raport cu cel radial (normal la direcţia de curgere).

3.14. Un încălzitor electric cu puterea de 1500 W, de formă tubulară (cilindrică), cu diametrul de 15 mm şi lungimea de 20 cm, este imersat într-un mediu fluid la temperatura de 20 °C. Care va fi temperatura la suprafaţa sa în regim staţionar, dacă fluidul este: (a) aerul ($h_{aer} = 50$ W/(m$^2 \cdot K$)), (b) apa ($h_{apă} = 5000$ W/(m$^2 \cdot K$)). Se consideră că toată puterea electrică este transferată fluidului numai prin convecţie şi se neglijează transferul de căldură la capete.

3.15. Să se determine care dintre următoarele condiţii crează la nivelul mâinii (temperatura de +35 °C) senzaţia mai accentuată de rece: un curent de aer cu viteza de 35 km/h şi temperatura de -5 °C ($h_{aer} = 40$ W/(m$^2 \cdot$K)), sau un curent de apă cu viteza de 0,2 m/s şi

temperatura de +10 °C ($h_{apă} = 900$ W/(m^2 · K)). Să se compare rezultatul cu pierderile de căldură uzuale la temperatura camerei, de circa 30 W/m^2. Se consideră o distribuție uniformă a temperaturii și coeficientului de transfer termic convectiv la suprafața mâinii. De asemenea, se consideră neglijabil aportul celorlalte forme ale schimbului termic, radiația și conducția.

3.16. Să se calculeze energia emisă radiativ în timp de 10 minute de un cub cu latura de 10 cm, aflat la temperatura de 300 °C, dacă materialul din care este realizat are emisivitatea egală cu 0,8.

3.17. Să se calculeze căldura emisă de corpul uman într-o secundă, considerând temperatura corpului t=37 °C, aria suprafeței sale S=1,5 m^2, iar emisivitatea ε=0,7.

3.18. Să se calculeze fluxul net de energie emis radiativ de corpul uman, având temperatura t=37 °C, aria suprafeței S=1,5 m^2 și emisivitatea ε=0,7, dacă acesta se află: (a) într-o încăpere în care temperatura aerului este t_{ext}=27 °C; (b) în exterior, în aer la temperatura t_{ext}=0 °C. Ce valoare energetică trebuie să aibă alimentele consumate pentru a acoperi pierderile de energie prin radiație în timp de o oră?

3.19. Considerând temperatura la suprafața Soarelui, de aproximativ 5800 K, precum și raza acestuia egală cu 6,95×10^5 km, să se calculeze energia totală iradiată de astru în 1 secundă. Se consideră emisivitatea Soarelui $\varepsilon = 0{,}965$.

3.20. Știind că fiecare metru pătrat din suprafața solară emite, într-o secundă, radiație cu energia de 6,38×10^7 J, să se determine puterea radiației solare ce revine unui metru pătrat din suprafața Pământului. Se cunosc raza Soarelui, R_S=6,95×10^5 km și distanța medie Pământ-Soare, d_{PS}=150×10^6 km. Emisia radiației solare se consideră izotropă și se neglijează pierderile de energie radiantă în atmosferă.

3.21. Considerând că o regiune oarecare din suprafața Pământului, situată în apropierea Ecuatorului, ar emite radiație ca un corp absolut negru, să se evalueze temperatura maximă pe care poate să o aibă. Se cunoaște constanta solară (energia radiantă solară primită în unitatea de timp de o suprafață orizontală cu aria de o unitate), egală cu 1370 W/m^2.

3.22. Asimilând globul terestru cu un corp absolut negru, cu suprafața încălzită uniform la temperatura de 0 °C, să se calculeze fracțiunea din energia radiantă primită în unitatea de timp de la Soare, care este emisă radiativ în spațiul circumterestru. Se cunoaște constanta solară, F_S=1370 W/m^2.

3.23. Radiația emisă de Soare poate fi aproximată cu aceea a unui corp absolut negru cu temperatura T_S=5790 K. Presupunând că Pământul se comportă și el ca un corp absolut negru, să se determine temperatura la nivelul suprafeței sale. Se cunoaște unghiul sub care se vede diametrul discului solar de pe Pământ, α=0,50 °.

3.24. Soarele poate fi aproximat cu un corp absolut negru având temperatura T_S=5790 K. Admițând că și Pământul se comportă ca un corp absolut negru și că sistemul Pământ-atmosferă reflectă în medie fracțiunea A=0,30 din radiația solară incidentă, să se determine temperatura la suprafața globului terestru. Se cunoaște constanta solară, F_S=1370 W/m^2.

3.25. O bilă metalică cu raza R=10 cm și capacitatea calorică C=15 kJ/K este lansată în spațiul interplanetar. Să se determine legea de răcire a bilei în timp, dacă temperatura sa inițială este T_0=1500 K, iar emisivitatea sa este ε=0,4. După cât timp ($\tau_{1/2}$) temperatura bilei se reduce la jumătate? Cum depine $\tau_{1/2}$ de dimensiunile bilei?

3.26. Aproximând Pământul cu un corp absolut negru, termoconductor, de formă sferică, cu raza R=6400 km, densitatea ρ=5500 kg/m^3 și căldura specifică c=200 J/(kg·K), având temperatura inițială T_0=300 K, să se evalueze după cât timp acesta se va răci cu ΔT=1 K.

3.27. Un corp caracterizat prin capacitatea calorică C, suprafața emisivă cu aria S și emisivitatea ε este încălzit electric (prin efect Joule), având temperatura de echilibru T_1. Dacă puterea disipată în el crește cu ΔP, să se determine noua temperatură de echilibru a corpului, T_2.

CAPITOLUL 4
PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

Recapitulare. Relații utile

♦ Lucrul mecanic efectuat de un sistem asupra mediului exterior într-o transformare pur mecanică sau adiabatică (sistemul schimbă energie cu exteriorul numai sub formă de lucru mecanic) măsoară *variația energiei* sale la trecerea din starea inițială a în starea finală b și nu depinde de modul cum s-a efectuat transformarea:

$$E_a - E_b = L\,. \tag{4.1}$$

Lucrul mecanic elementar efectuat de sistem asupra mediului exterior la variația volumului său cu dV este dat de relația:

$$\delta L = p \cdot dV\,, \tag{4.2}$$

în care p este presiunea sistemului.

♦ *Convenția de semn.* Lucru mecanic se consideră pozitiv (L>0) când este efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare (are loc creșterea volumului, ΔV>0) și negativ (L<0) când este efectuat de mediul exterior asupra sistemului (volumul se micșorează, ΔV<0).

Într-o transformare cvasistatică (de echilibru) finită, în care sistemul trece din starea inițială *1* (volum V_1) în starea finală *2* (volum V_2), lucrul

mecanic efectuat de acesta asupra mediului exterior se calculează prin însumarea cantităților elementare date de (4.2), sub formă de integrală:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV , \qquad (4.3)$$

între limitele V_1 şi V_2.

- Pentru un proces elementar, în care stările între care evoluează sistemul sunt infinit apropiate (parametrii de stare variază infinitezimal), expresia *primului principiu al termodinamicii* se poate scrie sub forma

$$\delta Q = dU + \delta L , \qquad (4.4)$$

(forma diferențială), unde cu δL şi δQ se notează lucrul mecanic, respectiv căldura schimbate de sistem cu mediul exterior, iar dU reprezintă variația infinitezimală a energiei interne a sistemului. Subliniem utilizarea simbolului "δ" în cazul mărimilor de proces (semnificând aici o *cantitate infinitezimală* de energie şi nu o variație!) şi a simbolului "d" la mărimile de stare (semnificând aici *variația infinitezimală* de energie).

Generalizând expresia lucrului mecanic elementar (pentru a putea cuprinde toate formele de interacțiune între sistem şi mediul exterior), vom scrie

$$\delta L = \sum X_i dY_i , \qquad (4.5)$$

unde X_i reprezintă parametrii intensivi, iar Y_i-pe cei extensivi. Cu aceasta, forma diferențială a primului principiu al termodinamicii se va scrie ca:

$$\delta Q = dU + \sum_i X_i dY_i . \qquad (4.6)$$

- În cazul particular când lucrul mecanic se efectuează numai prin variația volumului, expresia diferențială a principiului întâi al termodinamicii are forma

$$\delta Q = dU + p \cdot dV . \qquad (4.7)$$

- Expresia generală a principiului I al termodinamicii pentru o transformare finită (forma integrală) este:

$$Q = \Delta U + L . \qquad (4.8)$$

- Pentru un gaz ideal, energia internă depinde numai de temperatură, $U=U(T)$ (*legea lui Joule*), iar variația sa într-o transformare finită are expresia:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \nu C_V (T_2 - T_1) = m c_V (T_2 - T_1) , \qquad (4.9)$$

în care ν reprezintă cantitatea de substanță (numărul de moli de gaz), C_V-căldura molară la volum constant, m-masa, iar c_V-căldura specifică izocoră pentru gazul considerat.

- În cazul *real*, energia internă depinde şi de volum, $U = U(T,V)$, variația sa elementară având forma

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV . \qquad (4.10)$$

Cele două derivate parțiale sunt date de relațiile:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \nu \tilde{C}_V = C_V , \qquad (4.11)$$

respectiv

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p . \qquad (4.12)$$

Pentru cel mai simplu sistem termodinamic, reprezentat de gazul ideal (sistem închis), sunt valabile următoarele relații ce constituie aplicații ale principiului I al termodinamicii la diferitele transformări reversibile particulare.

1. *Transformarea izocoră*:

$$L=0,\ Q=\Delta U=\nu C_V(T_2-T_1)\,. \qquad (4.13)$$

Expresia de mai sus pentru ΔU rămâne *valabilă pentru toate transformările* (energia internă fiind mărime de stare).

2. *Transformarea izobară*:

$$L=p(V_2-V_1)=\nu R(T_2-T_1),\ Q=\nu C_p(T_2-T_1)\,. \qquad (4.14)$$

Înlocuind expresiie de mai sus şi ΔU din (4.13) în (4.8), se obține *relația lui Robert-Mayer*:

$$C_p-C_V=R \text{ sau } c_p-c_V=R/\mu\,. \qquad (4.15)$$

3. *Transformarea izotermă*:

$$\Delta U=0,\ Q=L=\nu RT_1\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=\nu RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}=\nu RT_1\ln\frac{p_1}{p_2}\ . \qquad (4.16)$$

4. *Transformarea adiabatică*:

$$L=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{1-\gamma},\ Q=0\,. \qquad (4.17)$$

5. *Transformarea politropică* (C=const.):

$$L=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{1-n},\ Q=\nu C(T_2-T_1)\,, \qquad (4.18)$$

unde $n=(C-C_p)/(C-C_V)$ este *indicele politropic*. El determină evoluția gazului ideal în transformarea politropică:

$$pV^n=const. \qquad (4.19)$$

- *Entalpia* (H) este o mărime de stare (la fel ca energia internă), definită prin relația $H=U+pV$. Dacă se exprimă în variabile (T, p), atunci variația sa elementară se scrie sub forma:

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp\,. \qquad (4.20)$$

Cele două derivate parțiale sunt date de următoarele relații:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\nu\tilde{C}_p=C_p\,, \qquad (4.21)$$

respectiv

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V\,. \qquad (4.22)$$

Probleme propuse

4.1. Relații termodinamice, identități

4.1. Să se găsească, pentru o substanță omogenă şi izotropă oarecare, la care se cunoşte ecuația de stare, expresia diferenței capacităților calorice, (C_p-C_V), în funcție de $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ şi $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

4.2. Să se exprime diferența căldurilor specifice $(c_p - c_V)$ pentru un corp omogen şi izotrop, în funcție de coeficientul de dilatare în volum, $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, modulul de compresibilitate izoterm, $K = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ şi densitatea materialului, ρ.

4.3. Utilizând rezultatul problemei precedente, să se găsească valoarea pentru diferența căldurilor specifice $(c_p - c_V)$ la apă şi mercur, la temperatura de 0 °C. Se cunosc: pentru apă, $\alpha = -6{,}10\times10^{-5}$ K^{-1}, $K = 2\times10^{9}$ N/m^2, $\rho = 10^3$ kg/m^3; pentru mercur, $\alpha = 1{,}81\times10^{-4}$ K^{-1}, $K = 2{,}6\times10^{10}$ N/m^2, $\rho = 13{,}6\times10^3$ kg/m^3 şi $c_p = 140$ J/(kg·K). Cum se explică valoarea mică a diferenței $(c_p - c_V)$ în cazul apei? Ce valoare are raportul c_p / c_V la mercur?

4.4. Să se arate că pentru un corp omogen din punct de vedere fizic, este valabilă relația:

$$(C_p - C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 1. \quad (4.4.1)$$

4.5. Să se arate că entalpia gazului ideal nu depinde de presiune, ci numai de temperatură.

4.6. Condițiile de stabilitate pentru un corp omogen şi izotrop sunt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0,\ C_V > 0.$$

Utilizând aceste condiții, să se arate că pentru orice substanță omogenă şi izotropă avem: $C_p > 0$ şi $C_p > C_V$.

4.7. Un vas cu pereți rigizi şi adiabatici este separat în două părți printr-un perete termoizolator. Unul din compartimente conține un gaz, iar celălalt este vidat. Să se deducă o expresie generală pentru variația temperaturii gazului după îndepărtarea peretelui. Aplicație la: (a) gazul ideal; (b) gazul real Van der Waals, având ecuația de stare $\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$, unde a şi b sunt coeficienți de corecție (constante de material), iar p, V, T şi R au aceleaşi semnificații ca în ecuația de stare a gazului ideal.

4.8. Se încălzeşte sau se răceşte apa printr-o comprimare adiabatică, dacă temperatura sa inițială a fost: (a) 2 °C, (b) 10 °C? *Indicație*. Se va ține seama de anomalia termică a apei.

4.9. Să se demonstreze că între coeficienții de compresibilitate adiabatic, $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ şi izoterm, $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, există relația:

$$\kappa_S = \frac{C_V}{C_p}\kappa_T, \quad (4.9.1)$$

unde C_V şi C_p reprezintă căldurile molare izocoră, respectiv izobară.

4.2. Lucrul mecanic în termodinamică

4.10. Într-unul din cilindrii unui motor Diesel, parmetrii de stare ai aerului în punctul mort inferior sunt $V_1=5\times10^{-4}$ m^3, $p_1=10^5$ Pa, $t_1=28$ °C. Dacă temperatura de ardere a combustibilului este $t_2=630$ °C, să se determine:

(a) raportul de compresie ($\varepsilon=V_1/V_2$) minim ce trebuie realizat;

(b) lucrul mecanic efectuat de motor la comprimarea aerului.

Aerul se consideră gaz ideal, cu exponentul adiabatic $\gamma=1{,}40$, iar procesul de comprimare, reversibil.

4.11. Un vas metalic cu pereți rigizi conține ν moli de gaz ideal, având temperatura T_0, aceeaşi cu a mediului exterior şi presiunea ridicată în raport cu aceea exterioară, p_0. Vasul este prevăzut cu un capilar, prin care gazul din interior se scurge lent în mediul ambiant. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat de gaz asupra mediului exterior în procesul indicat.

*4.12. Un compresor în două trepte comprimă adiabatic şi cvasistatic un gaz ideal având căldurile molare C_V şi C_p independente de temperatură. În prima treaptă, gazul este comprimat de la volumul V_1 până la un volum intermediar, V_i. După aceea, gazul comprimat este răcit la volum constant V_i, până la temperatura inițială T_1. În treapta a doua, gazul este comprimat până la volumul V_2. Să se calculeze lucrul mecanic total, L, efectuat de compresor. Pentru ce valoare a lui V_i, lucrul compresorului va fi minim şi cu cât va fi egal acesta? Să se compare lucrul mecanic minim cu acela efectuat

de compresor la comprimarea într-o singură treaptă a gazului, pentru aceleaşi valori ale volumului inițial, respectiv final? Aplicație numerică pentru heliu şi oxigen, dacă raportul de compresie este $\varepsilon=V_1/V_2=50$.

*4.13. Un compresor în două trepte comprimă adiabatic şi cvasistatic un gaz ideal având căldurile molare C_V şi C_p independente de temperatură. În prima etapă, gazul este comprimat de la presiunea p_1 până la o presiune intermediară, p_i. După aceea, gazul comprimat este răcit la presiunea constantă p_i, până la temperatura inițială T_1. În etapa a doua, gazul este comprimat până la presiunea p_2. Să se calculeze lucrul mecanic total, L, efectuat de compresor. Pentru ce valoare a lui p_i, lucrul compresorului va fi minim şi ce valoare are acesta? Să se compare lucrul mecanic minim cu acela efectuat de compresor la comprimarea într-o singură treaptă a gazului, pentru aceleaşi valori ale presiunii inițiale, respectiv finale? Aplicație numerică pentru argon şi azot, dacă raportul de comprimare este $p_2/p_1=200$.

4.3. Coeficienți calorici

4.14. Într-un cilindru vertical cu pereți rigizi, termoconductori, prevăzut cu un piston mobil, se află 32 g de oxigen molecular ($\mu=32\times10^{-3}$ kg/mol), la temperatura de 7 °C. Presiunea exterioară are valoarea constantă de 5×10^5 Pa. Transmițând gazului o căldură egală cu 580 J, temperatura lui creşte la 27 °C, iar volumul se măreşte cu 0,332 l. Pe baza datelor de mai sus, să se verifice relația lui Robert-Mayer. Se neglijează greutatea pistonului şi frecările.

4.15. Un cilindru cu pereți rigizi, termoconductori, prevăzut cu un piston (care se poate deplasa fără frecări), conține 56 g de azot molecular (μ=28×10^{-3} kg/mol). Gazul este încălzit de la -3 °C până la +37 °C, în două moduri: (1) cu pistonul mobil, consumându-se o căldură de 2,33 kJ şi (2) cu pistonul blocat, căldura furnizată gazului fiind 1,66 kJ. Având la dispoziție aceste date, să se verifice relația lui Robert-Mayer.

4.16. Pentru măsurarea capacității calorice a unui gaz, acesta este trecut printr-o serpentină metalică, care coboară în apa din calorimetru. La intrarea în serpentină sunt menținute constante presiunea p_1 şi temperatura t_1, iar la ieşire se menține constantă numai presiunea p_2, temperatura t_2 măsurându-se. Cunoscând creşterea temperaturii apei din calorimetru, se poate determina căldura cedată de gaz, după care se poate calcula căldura molară a acestuia. Ce căldură molară se măsoară prin acest procedeu?

4.17. Diferența valorilor căldurilor specifice izobară (c_p) şi izocoră (c_V) poate fi explicată, la modul general, în felul următor. Pentru încălzirea substanței la presiune constantă, căldura furnizată corpului serveşte la efectuarea de lucru mecanic împotriva presiunii exterioare, p, precum şi la creşterea energiei interne a corpului odată cu variația volumului, pe când în cazul încălzirii corpului la volum constant, ultima componentă este nulă. Explicați rolul relativ al celor doi factori în cazul lichidelor, solidelor şi gazelor. *Indicație.* Utilizați datele referitoare la apă şi mercur, din enunțul problemei 4.3.

4.4. Transformări de stare ale gazului ideal

4.18. Să se calculeze ce energie minimă trebuie să consume un încălzitor electric pentru a mări energia internă a aerului dintr-o cameră, încălzindu-l de la temperatura t_1 până la temperatura t_2, dacă presiunea din încăpere este egală cu presiunea atmosferică exterioară (constantă).

4.19. Un vas cu pereți termoconductori rigizi, prevăzut cu un piston mobil, imponderabil (şi deplasându-se fără frecări), conține un gaz ideal aflat la presiunea p_1=750 Torr, egală cu cea atmosferică şi volumul V_1=5 l. Să se calculeze lucrul mecanic necesar pentru a comprima gazul astfel ca presiunea acestuia să se dubleze. Ce căldură se degajă în acest proces? Se presupune că starea mediului exterior nu se modifică în timpul comprimării.

4.20. Un gaz ideal având temperatura T_1 şi exponentul adiabatic γ este conținut într-un cilindru cu pereți rigizi, închis cu un piston mobil, de masă neglijabilă, ce se poate deplasa fără frecări. Întreg sistemul fiind izolat adiabatic, să se determine temperatura gazului în starea finală de echilibru, dacă presiunea exterioară creşte de la p_1 la p_2: (a) foarte lent, (b) brusc.

4.21. În problema precedentă, după atingerea stării de echilibru, presiunea exterioară revine la valoarea p_1. Care va fi temperatura finală a gazului, dacă variația presiunii are loc: (a) foarte lent, (b) brusc? Caz particular: variația presiunii este foarte mică (p_2-p_1=Δp<<p_1).

4.22. Să se determine cum variază temperatura unui gaz ideal care se destinde după legea: (a) $pV^2 = const$, (b) $p^2V = const$, (c) $p/V = const$. De asemenea, care este căldura molară a gazului în procesele specificate.

4.23. Să se arate că pot exista procese politropice în care căldura molară este pozitivă, dar şi procese în care ea este negativă.

4.24. Pentru determinarea exponentului adiabatic, $\gamma = C_p / C_V$, se poate utiliza următoarea metodă. Un gaz ideal (într-o cantitate determinată) aflat în starea inițială la temperatura t_0, volumul V_0 şi presiunea p_0, se încălzeşte prin efect Joule cu ajutorul unui conductor de platină: odată la volum constant (V_0), obținându-se temperatura t_1 şi presiunea p_1; apoi la presiune constantă (p_0), atingându-se temperatura t_2 şi volumul V_2. Să se determine din aceste date expresia exponentului adiabatic.

*4.25. Pentru determinarea exponentului adiabatic (γ) al unui gaz se poate proceda în modul următor. Se măsoară, mai întâi, perioada (T_1) micilor oscilații ale unei coloane de mercur dintr-un tub în formă de U, cu capetele deschise. După aceea, se ataşează ambelor ramuri, cu aria secțiunii transversale S, baloane identice mari, de sticlă, de volum V, care conțin gazul de studiat la presiunea h (mm Hg). În acest caz, perioada micilor oscilații ale coloanei de mercur devine T_2. Presupunând comprimările şi destinderile gazului din baloane ca adiabatice şi considerând volumul neocupat de coloana de mercur mic în raport cu V, să se găsească expresia pentru γ.

4.26. Într-un tub cilindric vertical, lung, închis la capătul inferior, se poate deplasa fără frecare un piston de masă M, mult mai mare în comparație cu masa gazului ideal închis în tub. La echilibru, distanța dintre piston şi baza cilindrului este l_0. Aria secțiunii transversale a tubului este S, iar presiunea atmosferică exterioară este p_0. Măsurând perioada micilor oscilații, τ, ale pistonului, care apar la deplasarea sa din poziția de echilibru, să se determine exponentul adiabatic, γ, al gazului. Comprimările şi destinderile gazului pot fi considerate adiabatice.

*4.27. Două baloane cu volumele V_1 şi V_2, conținând gaze ideale diferite, sunt unite printr-un tub cilindric cu aria secțiunii transversale S, de volum neglijabil în raport cu cel al baloanelor. În tub se află un piston de masă M, care se poate deplasa fără frecare. În starea inițială de echilibru, presiunea gazului din cele două baloane este aceeaşi şi egală cu p_0. Măsurând perioada τ a micilor oscilații ale pistonului la scoaterea sa din poziția de echilibru şi cunoscând exponentul adiabatic γ_1, al gazului din balonul de volum V_1, să se determine exponentul adiabatic γ_2 pentru gazul din balonul de volum V_2. Comprimările şi destinderile gazelor se consideră adiabatice.

4.28. Să se determine exponentul adiabatic, $\gamma = C_p / C_V$, al aerului, dacă viteza sunetului la temperatura de 0 °C şi presiunea atmosferică normală, p_0=760 Torr, este v=332 m/s. Se cunoaşte densitatea aerului, $\rho_0 = 1{,}292 \times 10^{-3}$ g/cm^3.

4.29. O cantitate de apă cu volumul de 1,5 l este transformată în vapori la temperatura de 100 °C şi presiunea p_0=1,013×10^5 Pa, măsurându-se o creştere de volum de 2,50 m^3. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat împotriva presiunii exterioare în timpul procesului de vaporizare, precum şi variaţia energiei interne a apei în această transformare. Se dau densitatea apei lichide, ρ_a=10^3 kg/m^3 şi căldura latentă specifică de vaporizare, λ_V=2,26 MJ/kg.

4.30. Prin fierberea a 50 cm^3 de apă (cu densitatea ρ_a=10^3 kg/m^3) la presiune atmosferică normală (p_0=1 atm=101325 Pa), se formează 83×10^3 cm^3 de vapori. Să se calculeze: (a) căldura furnizată apei; (b) lucrul mecanic efectuat împotriva presiunii exterioare; (c) variaţia energiei interne a apei în procesul considerat. Se cunoaşte căldura latentă specifică de vaporizare a apei, λ_V=2,26 MJ/kg.

4.31. Să se calculeze cu ce viteză ies aburii din ciocul cu diametrul D=1 cm, al unui ceainic electric având puterea P=1 kW şi randamentul η=80 %, în care fierbe apa la presiune atmosferică normală, H=760 Torr. Se cunosc masa molară a apei, μ=18×10^{-3} kg/mol şi căldura latentă specifică de vaporizare, λ=2,26 MJ/kg.

4.5. Stabilitatea atmosferei

*4.32. Atmosfera se încălzeşte în principal de la contactul cu suprafaţa globului terestru, care absoarbe energia radiaţiei solare. Dacă temperatura aerului scade cu înălţimea suficient de rapid, atunci masele de aer care ascensionează se vor destinde (practic) adiabatic, răcindu-se. Aceasta duce la convecţie, având ca rezultat perturbarea stabilităţii mecanice a atmosferei. Să se determine valoarea maximă a gradientului vertical de temperatură a aerului, pentru care acesta se poate afla în echilibru meanic stabil. Se va considera cazul aerului uscat.

*4.33. Se numeşte *adiabatică* atmosfera în care parametrii de stare ai aerului (presiunea p, densitatea ρ, temperatura T) variază cu înălţimea la fel ca parametrii de stare ai unui element de aer (cu masa de 1 g-*particulă de aer*) care ascensionează adiabatic şi cvasistatic (în orice moment, presiunea în interiorul particulei de aer este egală cu aceea a aerului exterior). Pentru o astfel de atmosferă este valabilă legea $p \cdot \rho^{-\gamma} = const$, unde $\gamma = C_p / C_V$ reprezintă exponentul adiabatic al aerului. Să se deducă legea de variaţie a temperaturii cu înălţimea în această atmosferă. Să se calculeze gradientul vertical de temperatură în cazul atmosferei Pământului.

*4.34. Utilizând argumente bazate pe considerente energetice, să se arate că atmosfera având gradientul de temperatură mai mare sau mai mic decât cel al atmosferei adiabatice va fi stabilă, respectiv instabilă în raport cu convecţia.

CAPITOLUL 5

AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

Recapitulare. Relații utile

- O maşină termică nu poate funcționa decât cu cel puțin două surse de căldură: substanța de lucru primeşte căldura Q_1 de la sursa caldă şi cedează căldura Q_2 sursei reci. Randamentul său se defineşte prin relația:

$$\eta = \frac{L}{Q_1}, \tag{5.1}$$

în care L reprezintă lucrul mecanic efectuat de sistem (maşina termică) asupra mediului exterior. Funcționând după un proces ciclic, se poate scrie

$$L = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| = Q_a - Q_c, \tag{5.2}$$

unde Q_a şi Q_c semnifică respectiv căldura primită de la sursa caldă şi aceea cedată sursei reci (ambele sunt mărimi pozitive). Cu ajutorul lui (5.2), randamentul unei maşini termice se poate exprima prin intermediul căldurilor schimbate cu sursele de căldură:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{Q_c}{Q_a}. \tag{5.3}$$

- O maşină termică poate funcționa în regim de maşină frigorifică, inversându-şi sensul procesului ciclic: ea primeşte căldură de la sursa rece şi cedează aceleia calde, primind energie sub formă de lucru mecanic din mediul exterior.

- Randamentul unui motor termic Carnot reversibil are expresia:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{5.4}$$

➢ *Relațiile lui Clausius*

Pentru un ciclu politerm reversibil, suma căldurilor reduse satisface relațiile:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \le 0, \tag{5.5}$$

sau, pentru un număr foarte mare de surse:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0. \tag{5.6}$$

Semnul "<" este valabil pentru procesele ireversibile, iar cel „=", pentru procesele reversibile.

- Principiul al doilea al termodinamicii introduce o nouă funcție de stare-*entropia* (S):

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}, \tag{5.7}$$

cu proprietatea

$$\oint dS = 0. \tag{5.8}$$

- Pentru un proces reversibil, variația entropiei se calculează cu ajutorul relației:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}. \tag{5.9}$$

- Într-un sistem izolat adiabatic, variația entropiei satisface relația (*legea creşterii entropiei*):

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq 0\,, \qquad (5.10)$$

fiind pozitivă în cazul proceselor ireversibile şi nulă în cazul proceselor reversibile.

Dacă sistemul face un schimb de energie reversibil cu mediul exterior, atunci variația de entropie are două componente:

$$dS = (dS)^{ext} + (dS)^{int} = \frac{\delta Q}{T} + (dS)^{int}\,, \qquad (5.11)$$

una datorată interacției cu mediul exterior (notată cu indicele "ext") şi cealaltă datorată proceselor ce au loc în interiorul sistemului ($(dS)^{int} \geq 0$).

- Expresia matematică a principiului al doilea al termodinamicii se poate scrie cu ajutorul entropiei, în forma diferențială:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}\,, \qquad (5.12)$$

sau integrală:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int \frac{\delta Q}{T}\,. \qquad (5.13)$$

- *Ecuația fundamentală a termodinamicii* are forma:

$$TdS \geq dU + \delta L\,, \qquad (5.14)$$

inegalitatea şi egalitatea din ultimele trei relații corespunzând respectiv proceselor ireversibile şi reversibile.

➢ *Relațiile lui Maxwell*

Exprimă variația entropiei în raport cu presiunea şi volumul, în funcție de cantități măsurabile. Ele au forma:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\,, \qquad (5.15.1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\,, \qquad (5.15.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\,, \qquad (5.15.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\,. \qquad (5.15.4)$$

Probleme propuse

5.1. Relații termodinamice, identități

5.1. O substanță omogenă şi izotropă se destinde (sau se comprimă) adiabatic şi cvsistatic, de la presiunea p_1 la presiunea p_2. Să se determine variația de tempeartură, (T_2-T_1), în acest proces.

5.2. Să se aplice rezultatul problemei precedente în următoarele cazuri particulare: (a) un fir de fier cu raza r=1 mm, care este alungit de o forță deformatoare cu valoarea inițială 0 şi cea finală F=10 N; se cunosc coeficientul de dilatare liniară al fierului, β=1,2×10^{-5} K^{-1}, căldura specifică,

c=470 J/(kg·K) şi densitatea, ρ=7900 kg/m^3; (b) apa aflată la temperatura de 0 °C şi presiunea de 100 atm, care se destinde până la presiunea atmosferică; se cunosc coeficientul de dilatare volumică α=-6,1×10^{-5} K^{-1}, densitatea, ρ=1000 kg/m^3 şi căldura specifică, c=4180 J/(kg·K); (c) mercur, în condiţiile punctului (b); se cunosc coeficientul de dilatare volumică α=1,81×10^{-4} K^{-1}, căldura specifică, c=138 J/(kg·K) şi densitatea ρ=13600 kg/m^3.

5.2. Maşini termice

5.3. O maşină termică efectuează o transformare ciclică politermă. Utilizând inegalitatea lui Clausius, să se arate că randamentul ei nu poate depăşi $1-\frac{T_{\min}}{T_{\max}}$, unde T_{min} şi T_{max} reprezintă temperatura minimă, respectiv cea maximă atinsă pe ciclu.

5.4. Să se arate că pentru orice substanţă având capacităţile calorice

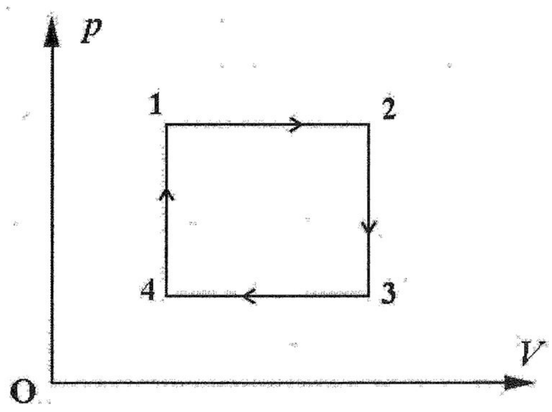


Fig. 5.4

C_p şi C_V constante, care efectuează un proces ciclic descris de două izobare şi două izocore, temperaturile în punctele 1, 2, 3 şi 4 (figura 5.4) satisfac relaţia: $T_1T_3 = T_2T_4$.

*5.5. Să se calculeze lucrul mecanic maxim care se poate obţine de la un sistem de două corpuri având temperaturi iniţiale diferite, $T_{10}>T_{20}$, dacă acestea sunt utilizate în calitate de sursă caldă, respectiv rece într-o maşină termică. Cele două corpuri au capacităţile calorice C_1 şi C_2, independente de temperatură.

5.6. Se consideră un sistem de încălzire alcătuit dintr-o maşină termică şi o maşină frigorifică, pusă în funcţiune de prima. Combustibilul utilizat, cărbunele, cu puterea calorică q=8000 kcal/kg, este ars în focarul maşinii termice, asigurând o temperatută t_1=210 °C în cazanul acesteia. Maşina termică cedează căldură apei din sistemul de încălzire. Maşina frigorifică primeşte căldură de la un rezervor de apă (de exemplu, apa freatică), cu temperatura t_3=15 °C şi cedează căldură apei din sistemul de încălzire, care are temperatura t_2=60 °C. Să se determine cantitatea de căldură ce poate fi obţinută teoretic (neglijând pierderile) de la această instalaţie de încălzire prin arderea unei tone de combustibil.

5.7. Un ciclu este alcătuit din două izoterme, 12, 34 cu temperaturile T_1 şi T_2, şi două izocore, 23, 41 (fig. 5.7). Căldura primită de sistem pe izoterma 12 este Q_1. Să se determine lucrul mecanic efectuat pe ciclu, dacă

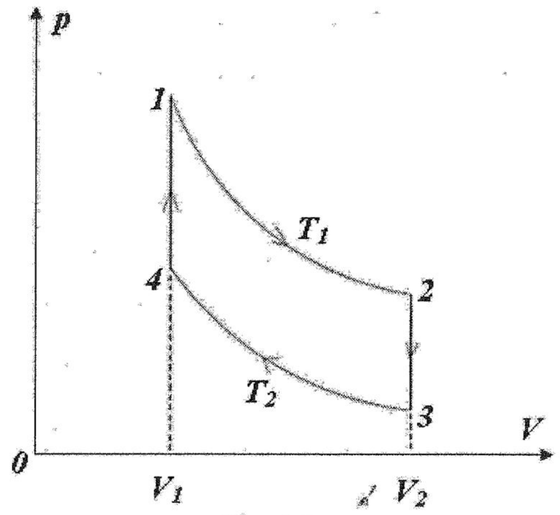


Fig. 5.7

căldura molară izocoră, C_V, a substanței de lucru nu depinde de volum, ci numai de temperatură.

5.8. În figura 5.8 este reprezentat procesul ciclic reversibil efectuat

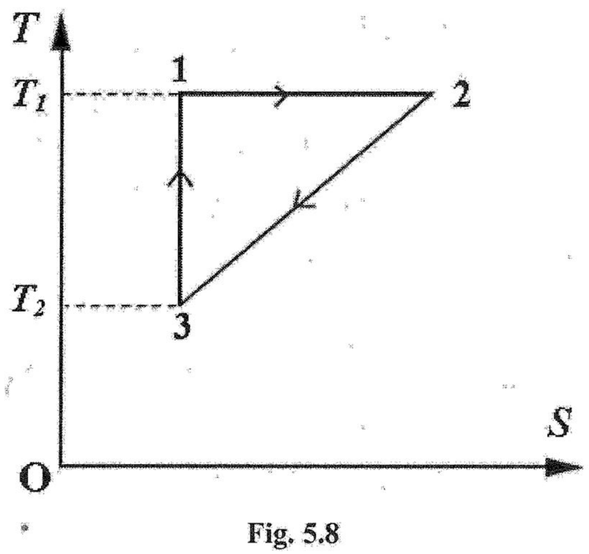


Fig. 5.8

de un gaz oarecare. Să se determine randamentul acestui ciclu, în funcție de temperaturile maximă şi minimă, rspectiv T_1 şi T_2, atinse pe ciclu.

5.9. Considerând un ciclu Carnot elementar şi aplicându-i teorema lui Carnot, să se demonstreze că energia internă şi capacitatea calorică izocoră ale unui corp omogen şi izotrop satisfac relațiile:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.9.1) \text{ şi } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (5.9.2).$$

*5.10. Considerând un ciclu Carnot elementar şi aplicându-i teorema lui Carnot, să se demonstreze că entalpia ($H = U + pV$) şi capacitatea calorică izobară ale unui corp omogen şi izotrop satisfac relațiile:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.10.1) \text{ şi } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (5.10.2).$$

5.3. Entropia

5.11. Să se deducă expresia pentru entropia şi variația de entropie ale gazului ideal într-un proces reversibil, în variabilele (T, V), (V, p) şi (T, p).

5.12. Într-un cilindru rigid şi termoizolant închis, dispus orizontal, se poate deplasa fără frecare un piston (figura 5.12). De o parte a pistonului se află ν=2 moli de gaz ideal biatomic, iar cealaltă parte este vidată. Între piston şi baza cilindrului se prinde un resort elastic care se supune legii lui Hooke. La momentul inițial, pistonul este fixat, iar resortul este nedeformat.

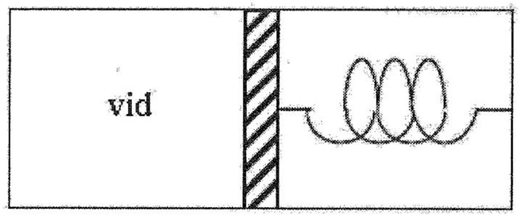


Fig. 5.12

După aceea, pistonul se deblochează. După stabilirea echilibrului, volumul gazului a crescut de n=2 ori. Să se calculeze variația entropiei gazului în acest proces, neglijând capacitățile calorice ale cilindrului, pistonului și resortului.

5.13. Într-o incintă cu peeți rigizi și termoizolatori sunt aduse în contact termic cantități egale din aceeași substanță cu temperaturi inițiale diferite, T_1 și T_2. Să se determine variația de entropie a sistemului ca urmare a stabilirii echilibrului termic la presiune constantă. Capacitatea calorică izobară a substanței, C_p, se consideră constantă.

5.14. Două baloane identice, cu volumul V=1 l fiecare, sunt unite printr-un tub de volum neglijabil, prevăzut cu un robinet. Unul din baloane conține hidrogen la presiunea p_1=1 atm și temperatura t_1=30 °C, iar celălalt este umplut cu heliu la presiunea p_2=3 atm și temperatura t_2=100 °C. Să se determine variația de entropie, ΔS, a sistemului, după deschiderea robinetului, până la atingerea stării de echilibru. Pereții baloanelor și ai tubului se consideră izolați adiabatic și nedeformabili.

5.15. Două corpuri A și B, aflate inițial la temperaturi diferite ($T_{0A} > T_{0B}$) sunt plasate într-un înveliș adiabatic și rigid și aduse în contact termic. Să se arate că în procesul de stabilire a echilibrului termic, entropia sistemului (A+B) crește.

*5.16. Un vas de volum V_1=5 l, conținând $\nu_1 = 1$ mol de oxigen, comunică printr-un tub de volum neglijabil cu un vas de volum V_2=3 l, care conține $\nu_2 = 1$ mol de azot. Ambele gaze sunt ideale și au temperatura T_1=300 K. Să se determine lucrul mecanic maxim ce poate fi efectuat pe seama amestecării celor două gaze, dacă: (a) sistemul este izolat adiabatic, (b) sistemul este termostatat la temperatura T_1.

*5.17. Un vas izolat termic este umplut cu He gazos la temperatura T_1=10 K (superioară temperaturii critice). Gazul se scurge lent printr-un capilar, până când presiunea în capilar devine p_2=1 atm, iar temperatura, T_2=4,2 K (punctul de fierbere al He la presiune atmosferică normală). Să se determine presiunea inițială a gazului în vas, p_1, dacă la sfârșitul procesului vasul este umplut în întregime cu He lichid. Căldura latentă molară de evaporare a He la 4,2 K este $\Lambda \simeq 83,74$ J/(mol·K). He gazos se consideră gaz ideal.

*5.18. Să se determine entropia specifică (pe unitatea de masă) a aerului uscat, precum și a celui umed saturat, la temperatura T și presiunea

p. Se cunosc masa molară, μ, şi căldura specifică izobară, c_p, pentru aerul uscat, precum şi căldura latentă specifică de vaporizare a apei, λ.

5.4. Efectul Joule-Thomson

5.19. Să se arate că în procesul Joule-Thomson, entropia gazului creşte.

5.20. Utilizând faptul că efectul Joule-Thomson este izentalpic (entalpia gazului rămâne constantă), să se deducă o relaţie termodinamică generală pentru variaţia temperaturii gazului în acest proces.

5.21. Utilizând rezultatul problemei precedente, să se arate că efectul Joule-Thomson nu are loc în cazul gazului ideal.

5.22. Într-una din metodele de obţinere a temperaturilor joase, se utilizează răcirea gazului într-o destindere adiabatică, reversibilă. În altă metodă, se utilizează răcirea gazului prin trecerea sa printr-un ventil (efect Joule-Thomson). Care din cele două metode produce o micşorare mai pronunţată a temperaturii gazului, pentru aceleaşi presiuni iniţială, p_1, şi finală, $p_2 < p_1$?

Stabilitatea atmosferei

*5.23. Apelând la principiul al doilea al termodinamicii, să se găsească condiţia de stabilitate în raport cu convecţia pentru un fluid (lichid sau gaz ideal) încălzit neuniform, aflat în câmp gravitaţional. Conductivitatea termică a fluidului se neglijează. Caz particular: aerul, considerat gaz ideal.

CAPITOLUL 6
POTENȚIALE TERMODINAMICE

Recapitulare. Relații utile

♦ Potențialele termodinamice reprezintă funcții de stare ale sistemului, care satisfac următoarele condiții:

- variația lor în anumite condiții este egală cu lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior;

- derivatele lor parțiale în raport cu unele variabile de stare exprimă alte variabile de stare ale sistemului;

- iau valori extreme în starea de echilibru a sistemului.

♦ Starea sistemului este complet determinată de un potențial termodinamic, împreună cu derivatele sale parțiale.

Pentru fiecare potențial, se aleg câte două variabile independente (una de natură mecanică și alta de natură termică), dintre următoarele patru: entropie, volum, temperatură și presiune.

➢ *Energia internă, $U(S,V)$*

♦ Expresia diferențialei energiei interne în *variabile naturale*:

$$dU = TdS - pdV\,. \tag{6.1}$$

♦ Derivatele de ordinul I:

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ și } p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{6.2}$$

♦ Derivatele de ordinul al II-lea:

$$C_V=\frac{T}{(\partial^2 U/\partial S^2)_V}, \tag{6.3}$$

$$\kappa_S=\frac{1}{V(\partial^2 U/\partial V^2)_S}, \tag{6.4}$$

cu C_V-capacitatea calorică izocoră și κ_S- coeficientul de compresibilitate adiabatică.

➢ *Entalpia, $H(S,p)$*

♦ Definiția entalpiei:

$$H=U+pV\,. \tag{6.5}$$

♦ Diferențiala entalpiei în variabile naturale:

$$dH=TdS+Vdp\,. \tag{6.6}$$

♦ Derivatele de ordinul I:

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \text{ și } V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S. \tag{6.7}$$

♦ Derivatele de ordinul al doilea:

$$\nu\cdot C_p=\frac{T}{(\partial^2 H/\partial S^2)_p}, \tag{6.8}$$

$$\kappa_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S. \tag{6.9}$$

➢ *Energia liberă, $F(T,V)$*

- Definiția:

$$F = U - TS\,. \tag{6.10}$$

- Diferențiala energiei libere în variabile naturale:

$$dF = -SdT - pdV\,. \tag{6.11}$$

- Derivatele de ordinul întâi:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ şi } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{6.12}$$

- Derivatele de ordinul al doilea:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \tag{6.13}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{V(\partial^2 F/\partial p^2)_V}. \tag{6.14}$$

➢ *Entalpia liberă* sau *funcția lui Gibbs, $G(T,p)$*

- Definiția:

$$G = U + pV - TS = F + p\cdot V = H - T\cdot S\,. \tag{6.15}$$

- Diferențiala entalpiei libere în variabile naturale:

$$dG = -SdT + Vdp\,. \tag{6.16}$$

- Derivatele de ordinul I:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ şi } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \tag{6.17}$$

- Derivatele de ordinul al doilea:

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p, \tag{6.18}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T. \tag{6.19}$$

➢ *Relațiile lui Maxwell*

Sunt date de relațiile (5.15.1)- (5.15.4). Ele se deduc punând condiția de diferențială totală exactă pentru fiecare din expresiile diferențialelor potențialelor termodinamice.

➢ *Ecuațiile Gibbs-Helmholtz*

- Energia internă se poate exprima ca funcție de temperatură şi volum:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{6.20}$$

- Entalpia se poate exprima ca funcție de temperatură şi presiune:

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \tag{6.21}$$

➢ *Sisteme cu număr variabil de particule*

- Ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$TdS = dU + pdV - \mu dv\,. \qquad (6.22)$$

- Diferențialele potențialelor termodinamice (procese reversibile):

$$dU = TdS - pdV + \mu dv\,, \qquad (6.23.1)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dv\,, \qquad (6.23.2)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dv\,, \qquad (6.23.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dv\,. \qquad (6.23.4)$$

- Relația pentru definiția potențialului chimic:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{p,T}. \qquad (6.24)$$

- Proprietate specifică:

$$\mu = g(T,p) \Rightarrow \mu = \mu(T,p)\,, \qquad (6.25)$$

cu

$$g(T,p) = \frac{G}{\nu}. \qquad (6.26)$$

- Diferențiala potențialului chimic:

$$d\mu = -sdT + \mathrm{v}dp\,, \qquad (6.27)$$

în care s şi v reprezintă entropia specifică, respectiv volumul specific (corespunzătoare unui mol de substanță).

➢ *Principiul al treilea al termodinamicii. Teorema lui Nernst*

$$\lim_{T\to 0}(S - S_0) = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} = 0\,. \qquad (6.28)$$

Consecințe:

$$\lim_{T\to 0}\alpha = \frac{1}{V}\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0\,. \qquad (6.29)$$

$$\lim_{T\to 0}\beta = \frac{1}{p}\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0\,. \qquad (6.30)$$

Probleme propuse

6.1. Relații termodinamice. Identități

6.1. Să se demonstreze relația (4.12):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\,,$$

apelând la energia internă ca potențial termodinamic, precum şi la relațiile Maxwell.

6.2. Să se demonstreze relația (4.22):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\,,$$

utilizând entalpia ca potențial termodinamic, precum relațiile Maxwell.

6.3. Să se demonstreze prima formulă a lui Clapeyron-Clausius:

$$\nu\Lambda_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad (6.3.1)$$

care dă posibilitatea calculării căldurii latente molare de dilatare, Λ_V. *Indicație.* Se va utiliza energia internă $U = U(T,V)$.

6.4. Să se demonstreze a doua formulă a lui Clapeyron-Clausius:

$$\nu\Lambda_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad (6.4.1)$$

care permite determinarea căldurii latente molare de variație a presiunii, Λ_p. *Indicație.* Se va utiliza entalpia $H = H(T,p)$.

6.5. Tranzițiile de fază de speța I (în particular, transformările de stare de agregare) decurg la presiune și la temperatură constante. Ținând cont de aceasta, să se demonstreze a treia formulă a lui Clapeyron-Clausius:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\nu\Lambda}{T(V_2 - V_1)} = \frac{\Lambda}{T(\mathrm{v}_2 - \mathrm{v}_1)}, \qquad (6.5.1)$$

în care Λ reprezintă căldura latentă molară a transformării (constantă), iar cu v_1 și v_2 se notează respectiv volumul specific (molar) al fazei 1 și al fazei 2.

6.6. Să se arate că pentru un sistem ce conține ν moli de substanță (particule de același sort), este satisfăcută relația de mai jos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,\nu}. \qquad (6.6.1)$$

Indicație. Se vor utiliza energia internă și energia liberă ca potențiale termodinamice în sisteme cu număr variabil de particule.

6.2. Teorema lui Nernst

6.7. Utilizând energia liberă în variabile naturale și aplicând teorema lui Nernst, să se arate că pentru $T \to 0$, avem $C_V \to 0$.

6.8. Utilizând entalpia liberă Gibbs în variabile naturale și aplicând teorema lui Nernst, să se arate că pentru $T \to 0$, avem $C_p \to 0$.

6.9. Considerând (echivalent cu teorema lui Nernst) că entropia rămâne finită și constantă pentru $T \to 0$, să se arate că fiecare din coeficienții C_V, C_p, λ_V, λ_p, l, k tinde la zero pentru $T \to 0$.

6.10. Să considerăm consecința teoremei lui Nernst (teorema termică a lui Nernst-forma tare), $(\partial S/\partial x)_y \to 0$ pentru $T \to 0$. Să se arate că pentru $T \to 0$, raportul X/T tinde și el la zero, cu $X = C_V$, C_p, λ_V, λ_p, l, k.

6.3. Aplicații ale metodei potențialelor termodinamice

6.11. Printr-un tub circulă un refrigerent cu densitatea de 22,5 kg/m^3. Cunoscând energia internă şi entalpia specifice, egale respectiv cu 250 kJ/kg şi 275 kJ/kg, să se determine presiunea refrigerentului în tub.

6.12. Un gaz se destinde izoterm, la temperatura T, de la volumul V_1, la volumul V_2. Să se determine variația energiei libere, ΔF, în acest proces, dacă gazul este: (a) ideal, (b) real Van der Waals, având ecuația de stare

$$\left(p+\frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT\,, \qquad (6.12.1)$$

cu a şi b-constante specifice substanței, iar p, V, T şi R-cu aceleaşi semnificații ca în cazul gazului ideal.

6.13. Un gaz ideal cu exponentul adiabatic γ se destinde adiabatic şi reversibil din starea 1, cu temperatura T_1 şi volumul V_1, în starea 2, cu volumul V_2. Cunoscând variația energiei libere, ΔF, în acest proces, să se determine entropia unui mol de gaz.

6.14. Să se deducă expresia potențialului chimic al gazului perfect.

*6.15. Să considerăm două incinte separate printr-o membrană semipermeabilă fixată şi menținute la temperatura T, constantă. Una dintre incinte conține apă pură, iar cealaltă, o soluție slabă de zahăr. Numai moleculele de apă pot trece prin membrană, nu şi acelea de zahăr. În felul

acesta, se stabileşte o presiune p_0 în incinta cu apă pură şi p-în aceea cu soluția. Diferența de presiune între cele două incinte reprezintă *presiunea osmotică*, $\pi = p - p_0$. Fie ν_a şi ν_z respectiv numărul de moli de apă şi zahăr din soluție. Concentrația soluției (fracțiunea molară a zahărului) va fi, prin urmare, egală cu $x_z = \dfrac{\nu_z}{\nu_z+\nu_a}$ şi mică în comparație cu unitatea. Entalpia liberă Gibbs pentru incinta cu soluția se poate scrie sub forma:

$$G(T,p,\nu_z,\nu_a)=\nu_z\mu_z^{(0)}(T,p)+\nu_a\mu_a^{(0)}(T,p)-\lambda\frac{\nu_a\nu_z}{\nu_a+\nu_z}+ \\ +\nu_z RT\ln x_z+\nu_a RT\ln(1-x_z)\,, \qquad (6.15.1)$$

unde $\mu_z^{(0)}(T,p)$, $\mu_a^{(0)}(T,p)$ reprezintă potențialele chimice pentru cele două componente (zahăr şi apă) pure, iar λ este o constantă care descrie interacția dintre moleculele de zahăr şi apă.

(a) Să se calculeze potențialul chimic $\mu_a(T,p,x_z)$ al moleculelor de apă din soluție.

(b) Să se scrie condiția de echilibru al celor două incinte.

(c) Să se exprime diferența potențialelor chimice pentu apă, $\mu_a^{\,0}(T,p_0)-\mu_a^{\,0}(T,p)$, în funcție de presiunea osmotică (π), volumul incintei cu soluția (V) şi numărul de moli de apă (ν_a).

(d) Pe baza rezultatelor obținute, să se stabilească o relație între π, V, ν_s şi T.

*6.16. Generalizând relația (6.15.1) din problema precedentă, pentru un amestec conținând ν_1 moli de specia 1 şi ν_2 moli de specia 2 la temperatura T, entalpia liberă Gibbs a amestecului este de forma:

$$G(T,p,\nu_1,\nu_2)=\nu_1\mu_1^{(0)}(T,p)+\nu_2\mu_2^{(0)}(T,p)-\lambda\frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1+\nu_2}+ \\ +\nu_1RT\ln x+\nu_2RT\ln(1-x) \qquad (6.16.1)$$

unde $x=\dfrac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2}$ este fracția molară (concentrația) a speciei 1.

Vom generaliza, de asemenea, rezultatul (R. 6.15.1):

$$\mu_2(T,p,x)=\mu_2^{\,0}(T,p)-\lambda x^2+RT\ln(1-x). \qquad (6.16.2)$$

Să se determine:

(a) potențialul chimic al speciei 1.

(b) Ce condiție trebuie să satisfacă potențialele chimice pentru două faze, α şi β, având concentrațiile x_α şi x_β, pentru ca ele să coexiste?

(c) Să se determine temperatura la care cele două faze, α şi β, coexistă, $T=T(x_\alpha)$. Ce semn trebuie să aibă λ?

(d) Care este temperatura maximă la care pot coexista cele două faze?

*6.17. Să considerăm o soluție a unei substanțe nevolatile, în echilibru cu vaporii solventului pur. Dacă $x_s=\dfrac{\nu_s}{\nu_s+\nu_d}$ este concentrația (fracția molară) solventului, cu ν_s şi ν_d-numărul de moli ai solventului, respectiv ai sunstanței dizolvate, atunci potențialul chimic al solventului în prezența substanței dizolvate este egal cu

$$\mu_l(T,p,x_s)=\mu_l^{\,0}(T,p)+RT\ln x_s, \qquad (6.17.1)$$

unde $\mu_l^{\,0}(T,p)$ reprezintă potențialul chimic al fazei lichide a solventului pur.

(a) Să se deducă o ecuație pentru presiunea vaporilor de solvent în funcție de concentrația solventului, de forma $\dfrac{dp}{dx_s}=f(x_s,\tilde{V}_g,\tilde{V}_l,T)$, în care $\tilde{V}_g$ şi $\tilde{V}_l$ sunt respectiv volumele molare ale vaporilor de solvent şi solventului lichid.

(b) Integrați ecuația obținută la punctul precedent, admițând că vaporii se comportă ca un gaz ideal şi că volumul molar al acestora este mult mai mare decât volumul molar al solventului lichid.

(c) Să se exprime diferența (Δp) dintre presiunea vaporilor solventului pur şi aceea a vaporilor deasupra soluției, în funcție de concentrația substanței dizolvate, $x_d=\dfrac{\nu_d}{\nu_s+\nu_d}$. Relația obținută stă la baza unei metode pentru determinarea concentrației dizolvatului, prin măsurarea presiunilor vaporilor.

*6.18. S-a constatat experimental că variația tensiunii (τ) într-un şnur de cauciuc în funcție de lungimea sa (l) şi temperatură (T) este descrisă de legile:

$$\left(\frac{\partial\tau}{\partial l}\right)_T=\frac{\alpha T}{l_0}\left[1+2\left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right], \qquad (6.18.1)$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l = \frac{\alpha l}{l_0}\left[1-\left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right], \qquad (6.18.2)$$

unde l_0 este lungimea şnurului nedeformat la temperatura camerei, T_0, iar a este o constantă.

(a) Să se calculeze $(\partial l/\partial T)_\tau$ şi să se discute semnificaţia fizică.

(b) Să se arate că $d\tau$ este o diferenţială totală exactă şi să se găsească ecuaţia de stare $\tau = \tau(l,T)$.

(c) Să se arate că energia internă (U=$U(T,\ l)$) nu depinde de lungimea l.

(d) Fie C_l capacitatea calorică la lungime constantă a şnurului. Să se determine variaţia temperaturii la întinderea adiabatică şi reversibilă a şnurului de la lungimea l_0, la l (l>l_0). Ce lucru mecanic se consumă în acest caz?

*6.19. Un şnur de cauciuc de lungime l este supus unei forţe constante f, la temperatura T. Se consideră cunoscută ecuaţia de stare $f = f(T,l)$.

(a) Să se calculeze căldura elementară, δQ, schimbată de şnur cu mediul exterior, dacă lungimea sa creşte, la temperatură constantă, cu dl.

(b) Dacă $f = f(T,l)$ este o funcţie monoton crescătoare de T pentru l fixat, să se precizeze dacă şurul se va alungi sau se va comprima dacă i se transmite o cantitate de căldură oarecare.

(c) Cunoscându-se capacitatea calorică la lungime constantă, $C_l(T,l)$, să se determine variaţia temperaturii şnurului, dacă acesta este alungit adiabatic şi reversibil cu dl.

(d) Să se arate că energia internă (U) a şnurului este complet determinată de funcţiile $C_l(T,l)$ şi $f = f(T,l)$. Pentru o ecuaţie de stare dată, există vreo limitare asupra capacităţii calorice $C_l(T,l)$?

(e) Fie ecuaţia de stare a şnurului de forma $f(T,l) = q(l)T$.

i. Ce limitare impune aceasta asupra lui $C_l(T,l)$?

ii. Dacă $q(l)$ este proporţională cu l ($q(l) = a\cdot l$, a=const), iar C_l este constantă ($C_l = b$), să se găsească entropia $S = S(U,l)$.

*6.20. După cum arată măsurătorile, tensiunea unui şnur de cauciuc (τ) depinde de temperatură (T) după legea $\tau = a(l)\cdot T$, unde funcţia $a(l)$ depinde numai de lungimea şnurului şi este pozitivă. Să se arate că energia internă a şnurului nu depinde de lungimea lui, iar la alungirea sa izotermă, entropia lui scade.

*6.21. Se cunoaşte din experienţă că un şnur de cauciuc se alungeşte dacă este răcit (tensiunea în el rămânând constantă). Utilizând această proprietate, să se demonstreze că şnurul se va încălzi la alungirea sa adiabatică.

CAPITOLUL 7

TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ A GAZELOR

Recapitulare. Relații utile

7.1. Structura substanței

Notând cu m_X masa particulei (atom, moleculă) X, *masa relativă* a particulei (masa atomică sau moleculară relativă), notată cu m_{rX}, se definește ca

$$m_{rX} = \frac{m_X}{m_H} = \frac{m_X}{m_C/12} = 12\frac{m_X}{m_C}, \qquad (7.1)$$

unde m_H este masa atomului de H, iar m_C-masa atomului de ^{12}C. Ea se poate exprima și sub forma:

$$m_{rX} = \frac{m_X}{u}, \qquad (7.2)$$

unde u reprezintă *unitatea atomică de masă*,

$$1\,u = \frac{1}{12}\cdot\frac{12\text{ g}}{6{,}022\times10^{23}} = 1{,}66\times10^{-24}\text{ g} = 1{,}66\times10^{-27}\text{ kg}.$$

- Masa unui mol este dată de relația

$$\mu_X = m_X \cdot N_A, \qquad (7.3)$$

în care N_A=6,0221415×10^{23} mol^{-1} reprezintă *numărul lui Avogadro*. Exprimată în grame, ea *este numeric egală cu masa moleculară relativă*, $\mu_X = m_{rX}$.

- Cantitatea de substanță dintr-un sistem poate fi determinată prin relațiile:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{M}{\mu} = \frac{V}{V_\mu}, \qquad (7.4)$$

în care M și V semnifică respectiv masa și volumul sistemului, iar V_μ reprezintă volumul molar al substanței.

- În condiții normale de temperatură și presiune (T_0=273,15 K și p_0=101325 N/m^2), volumul molar al gazului ideal (perfect) este egal cu $V_{\mu 0} = 22{,}41$ l/mol.

7.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare (presiunea gazului perfect)

- Presiunea gazului perfect este dată de:

$$p = \frac{1}{3}n\cdot m\overline{v^2} = \frac{2}{3}n\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_{ct}}, \qquad (7.5)$$

unde $n = \frac{N}{V}$ este concentrația de particule (molecule), proporțională cu densitatea substanței ($\rho = m\cdot n$), iar $\overline{\varepsilon_{ct}} = \frac{m\overline{v^2}}{2}$ reprezintă energia cinetică de translație medie a unei particule. Componentele vitezei satisfac egalitățile $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$.

- Presiunea gazului perfect este descrisă de relația echivalentă

$$p = nkT, \qquad (7.6)$$

denumită *ecuația termică de stare*, echivalentă cu ecuația de stare a gazului ideal Clapeyron-Mendeleev ($pV = \nu RT$), în care

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

este *constanta lui Boltzmann*.

7.3. Viteza mișcării termice a moleculelor

- Viteza pătratică medie (viteza termică) a moleculelor se definește ca:

$$\mathrm{v}_{pm} = \mathrm{v}_T = \sqrt{\overline{\mathrm{v}^2}} = \sqrt{\frac{\mathrm{v}_1^{\,2} + \mathrm{v}_2^{\,2} + \ldots + \mathrm{v}_i^{\,2} + \ldots + \mathrm{v}_N^{\,2}}{N}} \quad (7.7)$$

Ea este egală cu

$$\mathrm{v}_T = \mathrm{v}_{pm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} . \quad (7.8)$$

7.4. Energia internă. Călduri specifice

- Energia cinetică medie a unei molecule este determinată de relația

$$\overline{\varepsilon_c} = \frac{i}{2} kT , \quad (7.9)$$

în care i reprezintă numărul gradelor de libertate ale moleculei. Fiecărui grad de libertate îi revine energia medie statistică $\frac{1}{2}kT$ (*teorema*

echipartiției energiei pe grade de libertate). Pentru mișcarea de translație avem trei grade de libertate ($i = 3$) și rezultă

$$\frac{m\overline{\mathrm{v}^2}}{2} = \frac{3}{2} kT . \quad (7.10)$$

- Energia internă a gazului perfect este dată de relația:

$$U = N \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu RT . \quad (7.11)$$

- Căldurile molare izocoră și izobară ale gazului perfect se exprimă în funcție de numărul gradelor de libertate:

$$C_V = \frac{i}{2} R,\ C_p = \frac{i+2}{2} R;\ \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} . \quad (7.12)$$

7.5. Gazul ideal sub acțiunea unui câmp de forțe conservativ

- Formula barometrică:

$$p(z) = p(0) \cdot e^{-\frac{\mu g z}{RT}} . \quad (7.13)$$

Ea poate fi scrisă și în termeni de concentrație moleculară, sau densitate:

$$n(z) = n(0) \cdot e^{-\frac{\mu g z}{RT}} = n(0) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{pg}}{kT}} , \quad (7.14)$$

$$\rho(z) = \rho(0) \cdot e^{-\frac{\mu g z}{RT}} , \quad (7.15)$$

unde $\varepsilon_{pg} = mgz$ reprezintă energia potențială a moleculei în câmpul gravitațional.

➢ *Distribuția Boltzmann*

♦ Prin generalizarea lui (7.14), se obține:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}, \qquad (7.16)$$

unde ε_p este energia potențială a moleculei într-un câmp conservativ de forțe oarecare.

♦ Distribuția Boltzmann poate fi exprimată prin relația:

$$\frac{dn(\vec{r})}{n} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_p(\vec{r})}{kT}\right), \qquad (7.17)$$

în care $dn(\vec{r})$ reprezintă concentrația de molecule din elementul de volum centrat pe punctul cu vectorul de poziție $\vec{r}$, iar A este o constantă care se determină din condiția de normare.

7.6. Distribuția moleculelor după viteze

♦ *Pentru o componentă a vitezei*

Probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta α ($\alpha = x, y, z$) a vitezei în intervalul $(\mathrm{v}_\alpha, \mathrm{v}_\alpha + d\mathrm{v}_\alpha)$ este descrisă de ralația

$$\frac{dN(\mathrm{v}_\alpha)}{N} = \frac{dn(\mathrm{v}_\alpha)}{n} = f(\mathrm{v}_\alpha) \cdot d\mathrm{v}_\alpha, \qquad (7.18)$$

în care $f(\mathrm{v}_\alpha)$ este funcția de distribuție după componenta respectivă a vitezei. Ea are forma:

$$f(\mathrm{v}_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}{2kT}\right). \qquad (7.19)$$

♦ *Pentru toate componentele vitezei*

Probabilitatea ca o moleculă să aibă simultan componenta X a vitezei în intervalul $(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_x + d\mathrm{v}_x)$, componenta Y în intervalul $(\mathrm{v}_y, \mathrm{v}_y + d\mathrm{v}_y)$ şi componenta Z în intervalul $(\mathrm{v}_z, \mathrm{v}_z + d\mathrm{v}_z)$ este dată de relația:

$$\frac{dN(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)}{N} = \frac{dn(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)}{n} = F(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z) d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right) \cdot d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z, \qquad (7.20)$$

în care $F(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)$ este funcția de distribuție corespunzătoare. Forma generală a distribuției de mai sus este

$$\frac{dN(\mathrm{v})}{N} = \frac{dn(\mathrm{v})}{n} = F(\mathrm{v}) d\omega, \qquad (7.21)$$

unde

$$F(\mathrm{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right) \qquad (7.22)$$

reprezintă funcția de distribuție pentru punctul figurativ în spațiul vitezelor. Ea respectă *condiția de normare*

$$\iiint_{\mathrm{v}} F(\mathrm{v}) d^3\mathrm{v} = 1. \qquad (7.23)$$

Elementul de volum în acest spațiu are forma

$$d\omega = d\mathrm{v}_x d\,\mathrm{v}_y\, d\mathrm{v}_z = \mathrm{v}^2 d\mathrm{v} d\Omega,\ d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi, \qquad (7.24)$$

în coordonate carteziene, respectiv sferice.

- Probabilitatea ca o moleculă să aibă modulul vitezei cuprins între v şi v+dv este descrisă de relaţia:

$$f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot \mathrm{v}^2\cdot\exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right)\cdot d\mathrm{v}\,, \quad (7.25)$$

unde

$$f(\mathrm{v}) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot \mathrm{v}^2\cdot\exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right) \quad (7.26)$$

reprezintă *funcţia de distribuţie Maxwell după modulul vitezei*. Ea satisface *condiţia de normare*

$$\int_0^\infty f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = 1\,. \quad (7.27)$$

➢ *Viteze caracteristice*

- Viteza cea mai probabilă:

$$\mathrm{v}_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\,. \quad (7.28)$$

- Viteza medie:

$$\overline{\mathrm{v}} = \frac{1}{N}\int_0^\infty \mathrm{v}\cdot dN(\mathrm{v}) = \int_0^\infty \mathrm{v}\cdot f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\,, \quad (7.29)$$

- Viteza pătratică medie:

$$\mathrm{v}_{pm} = \mathrm{v}_T = \sqrt{\overline{\mathrm{v}^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}\,, \quad (7.30)$$

unde media lui v^2 este dată de:

$$\overline{\mathrm{v}^2} = \int_0^\infty \mathrm{v}^2\cdot f(\mathrm{v})d\mathrm{v}\,. \quad (7.31)$$

- *Forma redusă a funcţiei de distribuţie* este descrisă de relaţia

$$\frac{dN(u)}{N} = \frac{dn(u)}{n} = f(u)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot u^2\cdot e^{-u^2}du\,, \quad (7.32)$$

în care intervine viteza redusă, u, definită prin relaţia:

$$u = \frac{\mathrm{v}}{\mathrm{v}_p} = \sqrt{\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}}\,. \quad (7.33)$$

➢ ***Integrale utilizate în teoria cinetico-moleculară şi fizica statistică***

- *Funcţia Γ (gamma)* a lui Euler

Se defineşte prin relaţia:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty x^{\alpha-1}e^{-x}dx \quad (\alpha>0)\,. \quad (7.34)$$

Relaţia de recurenţă pentru funcţia Γ:

$$\Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha)\,. \quad (7.35)$$

Valorile funcţiei pentru $\alpha=1/2$ şi $\alpha=1$:

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi};\ \Gamma(1) = 1\,.$$

Valorile lui $\Gamma(\alpha)$ pentru α semiîntreg, $\alpha=(2n+1)/2$, unde $n=0,1,2,\ldots$:

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2;\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4;\ldots\Gamma\left((2n+1)/2\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi} \quad (7.36)$$

Pentru $\alpha=n$ întreg:

$$\Gamma(n) = (n-1)! \tag{7.37}$$

- *Integralele Poisson*

Sunt de forma

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx\,, \tag{7.38}$$

cu n-număr întreg.

Formule de recurență:

$$I_n = \left(\frac{n-1}{2a}\right) I_{n-2}\,, \tag{7.39}$$

$$I_{n+2} = -\frac{dI_n}{da}. \tag{7.40}$$

Valorile integralelor $I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx$ şi $I_n' = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx$:

$$\begin{aligned}
I_0 &= \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} & I_0' &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \\
I_1 &= \int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} & I_1' &= \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = 0 \\
I_2 &= \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} & I_2' &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} \\
I_3 &= \int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2} & I_3' &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = 0 \\
I_4 &= \int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2} & I_4' &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{4}\left(\frac{\pi}{a^5}\right) \\
I_5 &= \int_0^\infty x^5 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{a^3} & I_5' &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^5 e^{-ax^2} dx = 0
\end{aligned}^{1/2} \tag{7.41}$$

- *Funcția (integrala) erorilor (funcția lui Laplace)*

Funcția sau integrala erorilor se definește prin relația:

$$\Phi(x) = erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt\,, \tag{7.42}$$

cu $\Phi(x)\to 1$ pentru $x\to\infty$.

Pentru $x<<1$, prin dezvoltare în serie, se obține:

$$\Phi(x) \underset{x\to 0}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x - \frac{x^3}{3\cdot 1!} + \frac{x^5}{5\cdot 2!} - \frac{x^7}{7\cdot 3!} + \ldots\right). \tag{7.43}$$

Proprietăți ale integralei erorilor:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\pm x}^\infty e^{-t^2} dt = 1 \mp \Phi(x)\,, \tag{7.44}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\pm x}^\infty t^2 e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \pm \left[\frac{x}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - \frac{1}{2}\Phi(x)\right], \tag{7.45}$$

$$\Phi(1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-t^2} dt \cong 0{,}84\,.$$

Valorile funcției erorilor sunt tabelate în Anexa 3.

Probleme propuse

7.1. Structura substanței

7.1. Cunoscând masa molară, μ, şi densitatea ρ, să se evalueze diametrul moleculelor unei substanțe lichide. Se neglijează spațiile goale dintre molecule. Caz particular: apa, cu μ=18×10^{-3} kg/mol, ρ=10^3 kg/m^3.

7.2. Să se evalueze distanța medie (d) dintre moleculele unui gaz perfect, aflat în condiții normale de temperatură şi presiune.

7.3. Să se determine volumul molar al gazului perfect la temperatura camerei (300 K) şi la presiunea de 1 atm. Estimând volumul unei molecule de gaz la 2×10^{-29} m^3, să se calculeze fracțiunea din volumul ocupat de gaz, care revine spațiului liber dintre molecule.

7.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare (presiunea gazului perfect)

7.4. Utilizând un raționament analog cu acela de la deducerea formulei fundamentale a teoriei cinetico-moleculare a gazelor, să se calculeze presiunea unui gaz fotonic. Se cunoaşte că între impulsul p şi energia ε ale unui foton există relația $\varepsilon=p\cdot c$, unde c este viteza luminii în vid. Se admite că pereții incintei absorb total radiația incidentă.

7.5. O cantitate de 10 g de oxigen (μ=32×10^{-3} kg/mol) ocupă un volum de 600 l. Să se determine presiunea acestui gaz la o temperatură egală cu: (1) 400 K; (2) 1,2×10^8 K, când toți atomii de oxigen sunt ionizați.

7.6. Un vas cu volumul V=10 l conține m=25 g vapori de iod (μ=254 ×10^{-3} kg/mol), la temperatura T=1000 K şi presiunea p=10^5 Pa. Să se determine: (1) concentrația şi numărul total de particule din vas; (b) gradul de disociere ($\alpha = N_d / N_0$, cu N_d-numărul moleculelor care disociază, iar N_0-numărul inițial de molecule) al moleculelor de iod; (c) de cîte ori creşte presiunea din cauza disocierii.

7.7. O morişcă cu palete plane, având una dintre fețe înnegrită şi cealaltă argintată, este introdusă într-un recipient închis, conținând un gaz perfect la temperatura T şi presiunea p. Fiind iluminată, în urma ciocnirilor pe care le suferă cu moleculele gazului din incintă, ea va obține un impuls suplimentar, respectiv o presiune suplimentară (*efectul radiometric*), datorită temperaturilor diferite (T, $T+\delta T$) ale celor două fețe.

Se consideră că moleculele ciocnesc cele două suprafețe cu aceeaşi viteză, în schimb ele se "reflectă" de la fața mai caldă (cea înnegrită) cu viteză mai mare.

Să se evalueze presiunea suplimentară exercitată asupra plăcuței, dacă diferența de temperatură dintre cele două fețe este de 1 K, temperatura gazului este de 300 K, iar presiunea acestuia este 10^{-3} Torr. Cum va fi orientată forța de presiune suplimentară?

7.8. O fereastră cu dimensiuni 1×2 m^2 are distanța dintre geamuri 25 cm. Temperatura aerului în exterior este egală cu -5 °C, iar în interior, cu 20 °C. Presupunând o variație liniară a temperaturii dintre geamuri cu distanța, să se determine, pentru aerul cuprins între geamurile ferestrei, numărul total de molecule, masa, precum şi energia internă. Se cunoaşte masa molară a aerului, μ=28,9×10^{-3} kg/mol. Presiunea atmosferică este p_0=1 atm.

7.3. Viteza mişcării termice a moleculelor

7.9. Să se determine energia cinetică medie, precum şi valorile pătratice medii ale vitezei şi impulsului particulelor de ceață, cu diametrul de 1 μm, aflate în aer, la temperatura de 0 °C. Se va aproxima densitatea particulei cu aceea a apei, $\rho \approx 10^3$ kg/m^3.

7.10. Să se găsească dependența vitezei pătratice medii a moleculelor unui gaz perfect, de viteza sunetului în gaz, c.

7.11. Un vas conținând un gaz ideal se deplasează cu viteza u. Să se determine variația pătratului vitezei termice a moleculelor, la oprirea bruscă a vasului, dacă gazul din interior este: (a) heliu; (b) oxigen. Se vor neglija capacitatea calorică, conductivitatea termică, precum şi masa pereților vasului.

7.4. Energia internă. Călduri specifice

7.12. Măsurând căldura specifică izobară a oxigenului (μ=32×10^{-3} kg/mol), s-a găsit c_p=950 J/(kg·K). Să se determine gradul de disociere (α) al gazului.

*7.13. Să se aprecieze temperatura maximă la care se poate încălzi, din cauza frecării cu aerul (μ=28,9×10^{-3} kg/mol), suprafața unui avion care zboară cu o viteză apropiată de cea a sunetului. Temperatura aerului înconjurător se va lua egală cu -20 °C.

7.14. Să se explice de ce căldura molară a substanței în fază condensată (lichidă sau solidă) este, de regulă, mai mare decât aceea a substanței în fază gazoasă, la aceeaşi temperatură.

7.15. Admițând valabilitatea teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate, să se determine căldura molară la volum constant a compuşilor solizi de tipul AB şi AB_2.

*7.16. În conformitate cu teorema echipartiției energiei pe grade de libertate, căldura molară izocoră a hidrogenului este C_V=(5/2)R. Ce abateri de la această valoare ar fi de aşteptat la temperaturi joase?

7.5. Gazul ideal sub acțiunea unui câmp de forțe conservativ

7.17. Utilizând formula barometrică, să se deducă expresia înălțimii caracteristice, h_0, la care concentrația moleculelor unui gaz dat se micşorează de e ori şi să se calculeze valoarea sa în cazul atmosferei. Se cunosc: masa molară a aerului, μ=28,9×10^{-3} kg/mol, temperatura atmosferei izoterme, T=300 K, accelerația gravitațională, g=9,8 m/s^2.

7.18. Particulele de praf, de masă m=10^{-21} kg, sunt răspândite peste tot în atmosferă. Să se calculeze grosimea stratului de aer, în limitele căruia concentrația particulelor de praf variază cu 1%. Atmosfera se consideră izotermă, cu temperatura T=300 K.

7.19. La suprafața Pământului, raportul concentrațiilor a două gaze atmosferice, cu molecule de mase m_1 şi $m_2 > m_1$, este $n_{01}/n_{02} = k_0$. Cât va fi acest raport la înălțimea h, dacă temperatura aerului este constantă şi egală cu T? La ce înălțime, conținutul gazului mai uşor în aer este dublu în comparație cu cel al gazului mai greu? Aplicație numerică pentru hidrogen (μ_1=2 g/mol) şi azot (μ_2=28 g/mol). Temperatura medie a aerului se va considera egală cu 0 °C.

7.20. În cadrul experimentelor pentru determinarea numărului lui Avogadro, Perrin a studiat (figura 7.20) distribuția în înălțime a unor particule de gummigut aflate în suspensie în apă (densitatea ρ_1=10^3 kg/m^3),

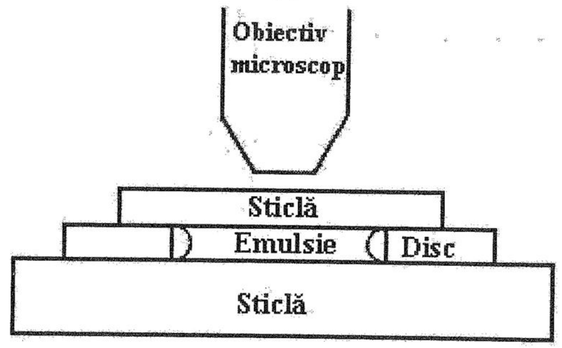


Fig. 7.20

la temperatura t=4 °C. Masa şi volumul unei particule erau m=1,25×10^{-16} kg, respectiv v=1,03×10^{-19} m^3.

(a) Să se determine legea de distribuție în înălțime a particulelor. La ce înălțime densitatea suspensiei scade de 2 ori?

(b) Să se indice o modalitate de calcul al numărului lui Avogadro, N_A, bazată pe rezultatul de la punctul (a).

(c) Cu ce precizie trebuie măsurată înălțimea, pentru ca eroarea de determinare a lui N_A să nu depăşească 3 %?

7.21. Utilizând legea de distribuție Boltzmann, să se determine grosimea medie a atmosferei şi înălțimea pătratică medie la care se situează moleculele de aer, în atmosferă. Câmpul gravitațional al Pământului se consideră uniform. Pentru evaluarea numerică, se va lua: μ=28,9×10^{-3} kg/mol, g=9,8 m/s^2 şi T=250 K.

7.22. Să se determine energia potențială medie a moleculelor unui gaz ideal (cu masa molară μ) aflat la temperatura T într-un cilindru vertical,

cu înălțimea h, situat în câmp gravitațional uniform (accelerația gravitațională g).

7.23. Un cilindru vertical de rază R, care se roteşte în jurul axei sale verticale centrale, cu viteza unghiulară constantă ω, conține un gaz ideal, ale cărui molecule au masa m. Să se determine funcția de distribuție radială a moleculelor, precum şi energia potențială medie de rotație a acestora.

7.24. Să se calculeze energia mecanică a unui gaz ideal (masa molară μ), aflat la presiunea p şi temperatura T într-un cilindru vertical de înălțime h şi rază R, care se roteşte cu viteză unghiulară constantă (ω) în jurul axei sale verticale ce trece prin centrele bazelor.

7.25. Se consideră un gaz ideal, introdus într-o centrifugă, care este pusă în rotație. Considerând câmpul forțelor centrifuge de inerție echivalent cu un câmp gravitațional, să se scrie expresia distribuției radiale, $n=n(r)$, a particulelor de gaz, în centrifugă.

7.26. Un tub cilindric orizontal cu lungimea $2l$=2m, conținând aer (μ=28,9×10^{-3} kg/mol) la temperatura t=17 °C, se roteşte cu turația n=1200 rot/min în jurul unei axe verticale care trece prin mijlocul său. Presiunea atmosferică fiind H=1 atm, să se determine legea de distribuție a presiunii de-a lungul tubului precum şi presiunea în centrul acestuia, dacă tubul este: (1) deschis la capete; (2) închis.

7.6. Distribuția moleculelor după viteze

7.27. Să se calculeze, pentru o componentă a vitezei moleculelor unui gaz ideal în echilibru, următoarele valori medii: $\overline{v_\alpha}$, $\overline{|v_\alpha|}$, $\sqrt{\overline{v_\alpha^2}}$; α=x,y,z.

7.28. Utilizând distribuția maxwelliană după o componentă a vitezei, să se calculeze fracțiunea din molecule care au componenta α ($\alpha=x, y, z$) a vitezei în intervalul $0\le v_\alpha\le v_\alpha^0$.

7.29. Să se determine numărul de molecule de oxigen (μ=32×10^{-3} kg/mol) dintr-o încăpere cu dimensiunile 5×5×4 m^3, la temperatura de 300 K şi presiunea de 1 atm, având componentele vitezei în intervalele: $v_x\in$[200,201] m/s; $v_y\in$[450,453] m/s şi $v_z\in$[-300,-299] m/s.

7.30. Să se găsească fracțiunea din moleculele de oxigen (μ=32×10^{-3} kg/mol) care au, la temperatura t=0 °C, vitezele cuprinse între 100 şi 110 m/s.

7.31. Să se calculeze fracțiunea din moleculele de azot (μ=28×10^{-3} kg/mol) la temperatura T, cu vitezele cuprinse în intervalul [v_p,v_p+Δv], unde v_p este viteza cea mai probabilă, iar Δv=10 m/s, dacă: (a) T=400 K; (b) T=900 K. Să se comenteze rezultatul obținut.

*7.32. Cunoscând compoziția procentuală (de volum) a aerului uscat: 78 % azot, 21 % oxigen şi 1 % argon, să se determine fracțiunea din numărul total de molecule de aer la temperatura de 20 °C, cu vitezele cuprinse între 350 şi 360 m/s. Masele molare ale azotului, oxigenului şi argonului sunt egale respectiv cu 28×10^{-3} kg/mol, 32×10^{-3} kg/mol şi 40×10^{-3} kg/mol.

7.33. Utilizând distribuția Maxwell, să se calculeze fracțiunea din molecule care au modulul vitezei mai mare decât: (a) viteza cea mai probabilă, v_p; (b) viteza medie, $\overline{v}$.

7.34. Să se calculeze procentul din moleculele unui gaz, care au vitezele cuprinse între viteza cea mai probabilă (v_p) şi viteza patratică medie (v_{pm}).

*7.35. În experimentul lui Stern (figura 7.35), pe suprafața cilindrului exterior E "condensează" atomii de argint, cu diferite viteze. Să se determine pentru ce viteză a atomilor, pata formată în D', la rotirea aparatului în jurul axei, care coincide cu firul central A, are înnegrirea maximă.

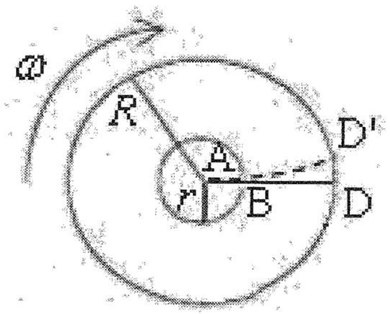


Fig. 7.35

*7.36. Să se determine densitatea curentului de emisie termoelectronică, cunoscând lucrul de extracție al metalului, $W=e\varphi$.

7.37. Să se găsească expresia funcției de distribuție Maxwell, pentru energia cinetică de translație (ε) a moleculelor şi să se calculeze, cu ajutorul acesteia, valoarea medie ($\overline{\varepsilon}$), precum şi valoarea cea mai probabilă (ε_p). Este valabilă egalitatea $\varepsilon_p=mv_p^2/2$?

7.38. Utilizând funcția de distribuție Maxwell după energia cinetică de translație a moleculelor, să se determine: (a) probabilitatea ca energia cinetică de translație a unei molecule de gaz să nu depăşească o valoare dată, ε_0; (b) fracțiunea din molecule cu energia cinetică de translație mai mare decât ε_0. Caz particular: $\varepsilon_0>>kT$.

7.39. Să se calculeze, cu ajutorul distribuției maxwelliene, raportul dintre numărul particulelor cu energii cinetice de translație mai mici, respectiv mai mari decât valoarea $\varepsilon_1=kT$.

7.40. Un gaz ideal, aflat la temperatura T, este închis într-o incintă care are, pe unul din pereți, un mic orificiu. Să se determine viteza medie cu care ies moleculele pe direcția axei X, perpendicular pe suprafața orificiului.

7.41. În peretele unui vas de volum V, ce conține un gaz rarefiat, la presiunea p, se practică o deschidere mică, de arie s, prin care gazul se

scurge în vid. Presupunând că distribuția moleculelor după viteze este de tip maxwellian, să se determine fluxul de molecule prin suprafața deschiderii.

7.42. Un vas conținând un gaz ideal, cu volumul V, ai cărui pereți sunt menținuți la o temperatură constantă, este introdus într-o incintă vidată. Să se determine legea de variație în timp a concentrației (n) moleculelor din vas, dacă într-unul din pereții săi se practică un orificiu foarte mic, de arie S. După cât timp ($t_{1/2}$) presiunea gazului din vas se reduce la jumătate? Ieşirea gazului poate fi considerată ca un proces cvasistatic, astfel încât starea de echilibru a gazului din vas nu este perturbată, cu excepția unui domeniu restrâns din apropierea orificiului. Temperatura gazului din vas se consideră constantă şi egală cu cea exterioară.

7.43. Să se determine schimbul de masă în unitatea de timp, între apă şi vaporii săi saturanți, în cazul unui pahar cu apă, cu diametrul de 10 cm, la temperatura camerei, de 27 °C. Presiunea vaporilor saturanți de apă, la 20 °C, este egală cu 26,74 Torr.

7.7. Disipația atmosferică

*7.44. Să se calculeze fracțiunea din moleculele unui gaz atmosferic ce posedă energie cinetică suficientă pentru a putea învinge câmpul gravitațional terestru. Se consideră atmosfera izotermă. Aplicație numerică pentru aer şi hidrogen, la 0 °C.

*7.45. Viteza de dispersare a atmosferei în spațiul cosmic poate fi caracterizată prin timpul de dispersare τ, definit ca intervalul de timp după care numărul de particule din atmosferă se micşorează de e ori. Să se determine timpul de dispersare a atmosferei, presupunând că aceasta este izotermă şi este alcătuită din particule identice. Să se evalueze timpul τ în cazul hidrogenului atomic şi molecular din atmosferă, la temperatura T=300 K. Atmosfera se va considera extrem de rarefiată; în aceste condiții, ciocnirile dintre molecule pot fi neglijate, distribuția maxwelliană a vitezelor stabilindu-se ca rezultat al ciocnirilor moleculelor cu suprafața planetei.

*7.46. Fenomenul de împrăştiere a gazelor atmosferice în spațiul circumterestru poartă numele de *disipație*. Nivelul începând de la care moleculele de gaz pot părăsi atmosfera poartă numele de *nivel de disipație*, având altitudinea, h_1, de circa 600 km.

Să se calculeze numărul de molecule ale unui gaz atmosferic care părăsesc atmosfera în unitatea de timp (1 s) şi pe unitatea de arie, la nivelul de disipație. Atmosfera se consideră izotermă. Se va ține cont de distribuția maxwelliană a moleculelor după viteze, precum şi de distribuția boltzmanniană a moleculelor de gaz în câmpul gravitațional terestru.

CAPITOLUL 8

ELEMENTE DE FIZICĂ STATISTICĂ

Recapitulare. Relaţii utile

Metoda statistică de studiu al sistemelor macroscopice face apel la noţiunile fundamentale şi rezultatele calculului probabilităţilor.

- Probabilitatea ($\mathcal{P}_i$) de apariţie a evenimentului cu numărul i se defineşte ca limita la care tinde raportul dintre numărul de cazuri favorabile (ν_i) şi numărul total de încercări (ν), când acesta din urmă tinde la infinit:

$$\mathcal{P}_i = \lim_{\nu\to\infty}\left(\frac{\nu_i}{\nu}\right) \quad (0\le\mathcal{P}_i\le 1). \tag{8.1}$$

- Condiţia de normare:

$$\mathcal{P}_1+\mathcal{P}_2+\mathcal{P}_3+\ldots+\mathcal{P}_N=1. \tag{8.2}$$

- *Valoarea medie statistică* a mărimii x, determinate într-un şir de experimente, este

$$\overline{x} = \mathcal{P}_1x_1+\mathcal{P}_2x_2+\mathcal{P}_3x_3+\ldots+\mathcal{P}_Nx_N=\sum_{i=1}^{N}P_ix_i\,, \tag{8.3}$$

unde $\mathcal{P}_i$ reprezintă probabilitatea ca mărimea x să ia valoarea x_i.

În analiza unor rezultate experimentale, sunt utilizate diferenţele dintre valorile unei variabile aleatorii şi valoarea medie:

$$\Delta x_1 = x_1-\overline{x};\ \Delta x_2 = x_2-\overline{x};\ \Delta x_3 = x_3-\overline{x};\ldots;\ \Delta x_N = x_N-\overline{x}\,.$$

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
FIZICĂ

Mărimile Δx_i reprezintă *abaterile* mărimilor x_i de la valoarile lor medii.

- O proprietate importantă a abaterii este că valoarea sa medie este nulă:

$$\overline{\Delta x} = \overline{(x-\overline{x})} = \overline{x}-\overline{x} = 0\,. \tag{8.4}$$

- O măsură convenabilă a împrăştierii valorilor lui x o constituie *dispersia*, definită prin relaţia

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^{N}P_i(\Delta x_i)^2 = \sum_{i=1}^{N}P_i(x_i-\overline{x})^2\,, \tag{8.5}$$

cu proprietatea $\overline{(\Delta x)^2}\ge 0$. Ea este egală cu

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2}-\overline{x}^2\,. \tag{8.6}$$

Mărimea $\Delta x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ (abaterea pătratică medie) poartă numele de *abatere standard.*

- Dacă mărimea x are o variaţie continuă pe intervalul (a, b), atunci probabilitatea ca mărimea x să aibă valoarea cuprinsă între x şi $x+dx$ este egală cu $f(x)dx$, unde $f(x)$ reprezintă *densitatea de probabilitate* sau *funcţia de distribuţie*. Ea respectă condiţia de normare

$$\int_a^b f(x)dx = 1\,. \tag{8.7}$$

Cu ajutorul lui $f(x)$ se calculează *valorile medii*

$$\overline{x} = \int_a^b x\cdot f(x)dx \tag{8.8}$$

şi

$$\overline{x^2} = \int_a^b x^2 \cdot f(x)dx \,. \qquad (8.9)$$

- **Relația lui Boltzmann** între entropie şi ponderea termodinamică:

$$S = k \ln w, \qquad (8.10)$$

unde w reprezintă ponderea termodinamică (cu valoarea minimă 1), adică numărul de microstări compatibile cu o macrostare a sistemului considerat.

- Legea de distribuție a particulelor după energii:

$$N_i = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i}}, \qquad (8.11)$$

cu

$$\beta = \frac{1}{kT}. \qquad (8.12)$$

Mărimea

$$Z = \sum_{i=1}^{m} e^{-\varepsilon_i} / kT \qquad (8.13)$$

poartă numele de *sumă de stare* sau *funcție de partiție*. Cu ajutorul ei pot fi calculate funcțiile caracteristice ale sistemului:

$$S = \frac{U}{T} + kN \ln Z, \qquad (8.14)$$

$$F = -kNT \ln Z. \qquad (8.15)$$

Probleme propuse

8.1. Dintr-un pachet normal de cărți de joc (52 de cărți) se scot cărțile de 2, 3, 4 şi 5, rămânând 36 de cărți. Care este probabilitatea de a extrage: (a) o carte de pică; (b) o carte de roşu; (c) o figură; (d) o figură de roşu?

8.2. Să se determine probabilitatea de a extrage două dame consecutiv, dintr-un pachet de 36 de cărți, dacă: (a) dama extrasă prima oară este reintrodusă în pachet şi cărțile se amestecă; (b) cartea extrasă este scoasă din pachet.

8.3. Să se arate că: (a) valoarea medie a sumei a două variabile aleatorii este egală cu suma valorilor lor medii, adică $\overline{x+y} = \overline{x} + \overline{y}$; (b) valoarea medie a produsului a două variabile aleatorii independente este egală cu produsul valorilor lor medii, adică $\overline{xy} = \overline{x} \cdot \overline{y}$.

8.4. Fie f şi g două mărimi fizice arbitrare, care fluctuează în jurul valorilor medii $\overline{f}$ şi $\overline{g}$, astfel încât avem $f = \overline{f} + \Delta f$, $g = \overline{g} + \Delta g$. Să se determine valoarea medie a produsului fg ($\overline{fg}$).

8.5. Să se găsească funcția de distribuție unghiulară (ρ) pentru un punct material care efectuează o mişcare circulară uniformă.

8.6. Un pendul matematic efectuează oscilații armonice după legea $\varphi = \varphi_0 \cos(2\pi t / T)$, cu $T = 2\pi\sqrt{l/g}$ -perioada oscilațiilor. Să se determine probabilitatea ca, la o determinare aleatorie a deviației φ a pendulului, aceasta să se găsească în intervalul unghiular $[\varphi, \varphi+d\varphi]$.

8.7. Să se determine valorile medii pentru x, x^2 şi $(\Delta x)^2$, în cazul distribuției uniforme a mărimii x în intervalul (a, b).

8.8. Funcția de distribuție pentru amplitudinea aleatorie a ruliului unei nave este de forma:

$$f(x) = \frac{x}{a^2} e^{-x^2/2a^2} \quad (x \geq 0), \tag{8.8.1}$$

(legea Rayleigh), unde a reprezintă deviația maximă a navei. Să se determine deviația medie a navei în timpul ruliului.

8.9. Să se determine valorile medii ale lui x şi x^2, pentru distribuția exponențială normată:

$$f(x) = a \cdot e^{-ax}, \quad (0 < x < \infty). \tag{8.9.1}$$

8.10. Să se calculeze valorile medii ale lui x, x^2 şi $(\Delta x)^2$, pentru distribuția gaussiană normată:

$$f(x) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-ax^2}, \quad (-\infty<x<+\infty). \tag{8.10.1}$$

8.11. Să se arate că în cazul distribuției gaussiene,

$$f(x) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot e^{-ax^2}, \quad (-\infty<x<+\infty) \tag{8.11.1}$$

este satisfăcută relația:

$$\overline{x^4} = 3\left(\overline{x^2}\right)^2. \tag{8.11.2}$$

*8.12. Un gaz ideal în echilibru conține $2N$ molecule, uniform repartizate în cuprinsul vasului. (a) Care este probabilitatea ca, în urma fluctuațiilor, n dintre moleculele de gaz să se acumuleze într-una din jumătățile vasului? (b) Care este numărul de microstări, W_0, prin care se realizează starea de echilibru? (c) La un moment dat, ca rezultat al fluctuațiilor, în una dintre jumătățile vasului se găsesc $(N+n)$ particule. Să se determine numărul de microstări, W_n, care realizează această stare, precum şi legătura dintre W_n şi W_0.

*8.13. Într-un vas cubic de capacitate V=1 l, se găsesc, la temperatura camerei, N molecule de hidrogen. Să se determine probabilitatea P ca moleculele gazului să se adune într-una din jumătățile vasului. Să se evalueze mărimea lui N, pentru care ar fi de aşteptat acest eveniment o dată în decursul existenței părții vizibile a Universului ($T \sim 10^{10}$ ani).

8.14. Să se găsească probabilitatea matematică şi cea termodinamică pentru distribuțiile posibile a n bile în cele două jumătăți ale unui vas, astfel

ca una din ele să conțină k ($k<n$) bile, considerând bilele discernabile. Se vor considera cazurile în care:

(a) probabilitățile de a găsi una dintre bile în fiecare din cele două jumătăți sunt diferite;

(b) cele două probabilități sunt egale.

8.15. Un vas de volum V_0 conține n molecule. Să se calculeze probabilitatea ca toate moleculele să se adune într-o parte a vasului, cu volumul $V<V_0$.

*8.16. Să presupunem că un gaz ideal suferă, în mod spontan, o comprimare izotermă. Aplicând acestui proces principiile întâi şi al doilea ale termodinamicii şi utilizând rezultatul problemei precedente, să se găsească relația dintre entropie şi probabilitatea termodinamică.

8.17. Un recipient de dimensiuni foarte mici, rigid şi izolat termic, este împărțit în două părți egale de un perete fixat, conductor termic. Fiecare compartiment conține $\nu = 1$ mol de dioxid de carbon (gaz ideal). Temperatura gazului în cele două compartimente este t_1=21 °C, respectiv t_2=20 °C. Neglijând capacitatea calorică a vasului, să se determine de câte ori creşte probabilitatea termodinamică la echilibrul termic al sistemului. Dar dacă se transferă aceeaşi cantitate de căldură de la partea cu temperatura t_2, la cea cu temperatura t_1?

*8.18. Fie un mol de cristal ideal, care conține N_A atomi de acelaşi sort. Atomii pot fi asimilați cu un sistem de oscilatori, având energia cuantificată: $\varepsilon_1=\varepsilon$, $\varepsilon_2=2\varepsilon$, ..., $\varepsilon_n=n\varepsilon$, $\varepsilon_0=0$ (energia stării fundamentale).

(a) Să se determine probabilitatea $P(\varepsilon_i)$ de a găsi unul din atomi pe nivelul ε_i.

(b) Să se evalueze suma de stare Z_c.

(c) Să se calculeze energia medie ($\overline{\varepsilon}$) a mişcării de vibrație pe o direcție oarecare, a unui atom din cristal şi să se exprime în funcție de Z_c şi T, precum şi în funcție de ε şi $x=\varepsilon/kT$.

*8.19. În statistica clasică, energia internă a sistemului se calculează pe baza relației:

$$U = NkT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}, \qquad (8.19.1)$$

în care N reprezintă numărul de particule, T-temperatura, iar Z_c-integrala de stare. Să se exprime prin intermediul lui Z_c: capacitatea calorică C_V, entropia S, energia liberă F (formula (8.13), ale sistemului şi să se deducă formula (8.14):

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln Z_c. \qquad (8.19.2)$$

8.20. Un gaz ideal monoatomic, ale cărui molecule au energia $\varepsilon=m\mathrm{v}^2/2$, ocupă un volum V la temperatura T. Presupunând că spațiul fazelor (μ) al unei particule este divizat în celule de volum a, integrala de stare a unei particule va fi dată de formula:

$$Z_c = \frac{1}{a}\int \exp(-\varepsilon / kT)d\Gamma, \qquad (8.20.1)$$

cu $d\Gamma = dxdydzdp_xdp_ydp_z$-elementul de volum din spațiul fazelor.

(a) Să se arate că Z_c este egal cu:

$$Z_c = \frac{V}{a}(2\pi mkT)^{3/2}. \qquad (8.20.2)$$

(b) Să se determine energia internă U şi căldura molară izocoră C_V ale gazului.

*8.21. Se consideră un mol de substanță aflată în stare cristalină.

(a) Să se calculeze energia sa internă U.

(b) Să se evalueze capacitatea calorică C_V, în funcție de parametrul $x=\varepsilon/kT$. Care sunt valorile limită pentru C_V, la temperaturi joase, respectiv înalte?

(c) Să se scrie expresia entropiei cristalului.

*8.22. Pentru a aplica descrierea clasică unui gaz, este necesar ca temperatura sa, T, să fie mare în comparație cu așa-numita *temperatură de degenerare* ($T>>T_g$). Aceasta din urmă este dată de formula:

$$T_g = \frac{h^2}{2km}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}, \qquad (8.22.1)$$

în care n reprezintă concentrația moleculelor, m-masa unei molecule, h-constanta lui Planck, iar k-constanta lui Boltzmann. Condiția $T>>T_g$ semnifică faptul că distanța medie dintre moleculele de gaz trebuie să fie

mare în comparație cu lungimea de undă de Broglie corespunzătoare vitezelor termice ale moleculelor.

Să se calculeze valorile temperaturii de degenerare pentru următoarele cazuri: 1) heliu ($m=6{,}6\times10^{-24}$ g, $n=2{,}7\times10^{19}$ cm^{-3}); 2) gazul electronic în argint ($m=9{,}11\times10^{-28}$ g, $n\approx6\times10^{22}$ cm^{-3}). Se dau: $k=1{,}38\times10^{-23}$ J/K şi $h=6{,}626\times10^{-14}$ J·s.

CAPITOLUL 1

TEMPERATURA.TERMOMETRIE. CARACTERISTICI TERMICE ALE CORPURILOR

-REZOLVĂRI-

R.1.1. Scriind relația (1.5) sub forma

$$T = \frac{X}{X_{tr}} T_{tr} = \frac{p}{p_{tr}} T_{tr}, \qquad \text{(R.1.1.1)}$$

pentru punctul de fierbere, obținem:

$$T_f = \frac{p_f}{p_{tr}} T_{tr} \simeq 364 \text{ K}. \qquad \text{(R.1.1.2)}$$

La o valoare mai exactă se ajunge utilizând legea transformării generale a gazului ideal:

$$\frac{p_{tr} V_{tr}}{T_{tr}} = \frac{p_f V_{tr} (1+0{,}01)}{T_f'}, \qquad \text{(R.1.1.3)}$$

din care se găsește:

$$T_f' = 1{,}01 \frac{p_f}{p_{tr}} T_{tr} \simeq 368 \text{ K}. \qquad \text{(R.1.1.4)}$$

R.1.2. Rezolvând sistemul de ecuații

$$t_1 = t_0 + \alpha p_1, \qquad \text{(R.1.2.1)}$$

$$t_2 = t_0 + \alpha p_2, \qquad \text{(R.1.2.2)}$$

se obține:

$$\alpha = \frac{t_2 - t_1}{p_2 - p_1} = 200 \text{ grd/atm} \qquad \text{(R.1.2.3)}$$

şi t_0=-240 °C.

R.1.3. Dilatarea aerului considerat gaz ideal se traduce printr-o deplasare liniară

$$\Delta x = \frac{V_0}{S} (\alpha - \gamma) \Delta t \qquad \text{(R.1.3.1)}$$

a indicelui termometrului. Punând în relația de mai sus Δt=1 (numeric), se obține expresia pentru distanța dintre două diviziuni succesive pe scala termometrului (deplasarea măsurată corespunzătoare unui interval de temperatură de 1 grad):

$$\Delta x_{(1)} = \frac{V_0}{S} (\alpha - \gamma) \text{ (numeric)}. \qquad \text{(R.1.3.2)}$$

Temperatura măsurată în ipoteza gazului ideal se poate scrie sub forma

$$(\Delta t)_m = \frac{\Delta x}{\Delta x_{(1)}} = \Delta t \text{ sau } t_m = t. \qquad \text{(R.1.3.3)}$$

În realitate, deplasarea corespunzătoare unui interval de temperatură Δt va fi

$$\Delta x' = \frac{V_0}{S} (\alpha' - \gamma) \Delta t. \qquad \text{(R.1.3.4)}$$

Prin urmare, temperatura indicată de termometrul cu aer-gaz real se poate scrie ca

$$\Delta t' = \frac{\Delta x'}{\Delta x_{(1)}} = \frac{\alpha' - \gamma}{\alpha - \lambda} \Delta t \text{ sau } t' = \frac{\alpha' - \gamma}{\alpha - \lambda} t. \qquad \text{(R.1.3.5)}$$

Corecția corespunzătoare are forma:

$$\delta t = t' - t = \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha - \gamma} t . \qquad \text{(R.1.3.6)}$$

Aplicația numerică conduce la $\delta t \approx 0{,}3$ °C.

R.1.4. Vom utiliza expresia dilatării volumice izotrope a lichidelor şi solidelor:

$$\Delta V = \gamma V_0 \Delta T , \qquad \text{(R.1.4.1)}$$

în care γ reprezintă coeficientul de dilatare volumică, ΔV este variația de volum a corpului termometric corespunzătoare variației de temperatură ΔT, iar V_0=4,32 cm^3-volumul inițial; în relația de mai sus, vom considera o variație de temperatură de 1 grad (ΔT=1 K).

Pe de altă parte, aceasta este egală cu volumul unui cilindru având diametrul D=1 mm şi înălțimea Δh, egală cu distanța dintre două diviziuni consecutive de pe scala termometrului:

$$\Delta V = \frac{\pi D^2}{4} \cdot \Delta h , \qquad \text{(R.1.4.2)}$$

care trebuie determinată. Comparând cele două expresii de mai sus, se găseşte:

$$\Delta h = \frac{4\gamma V_0 \Delta T}{\pi D^2} = 1 \text{ mm} . \qquad \text{(R.1.4.3)}$$

R.1.5. Distanța dintre două diviziuni consecutive este egală cu $\Delta l = l / N$, unde l este lungimea scalei, iar N-numărul de diviziuni de pe scală, dat de raportul $N = \Delta t / k_t$, cu Δt-intervalul de temperatură al întregii

scale, iar k_t=0,01-valoarea în grade a unei diviziuni. Prin urmare, se poate scrie:

$$\Delta l = \frac{l \cdot k_t}{\Delta t} . \qquad \text{(R.1.5.1)}$$

Variația de volum a mercurului,

$$\Delta V = \gamma V_r \Delta t , \qquad \text{(R.1.5.2)}$$

unde V_r este volumul mercurului din rezervor la 0 °C, trebuie să fie egală cu volumul capilarului:

$$\Delta V = \frac{\pi D^2}{4} l . \qquad \text{(R.1.5.3)}$$

Comparând ultimele două expresii, se obține:

$$l = \frac{4 V_r \gamma \cdot \Delta t}{\pi D^2} . \qquad \text{(R.1.4.4)}$$

Substituind acum ultima relație în prima, rezultă:

$$\Delta l = \frac{4\gamma \cdot V_r k_t}{\pi D^2} \simeq 0{,}350 \text{ mm} . \qquad \text{(R.1.5.5)}$$

*R.1.6. În comparație cu condițiile în care a fost efectuată etalonarea, are loc o micşorare a volumului coloanei de mercur egală cu

$$\Delta V = \gamma V_0 (t - t_1) , \qquad \text{(R.1.6.1)}$$

unde γ reprezintă coeficientul de dilatare în volum al mercurului, t este temperatura indicată de termometru, iar t_1-temperatura coloanei de mercur. Împărțind relația de mai sus prin aria secțiunii transversale a capilarului, se obține:

$$\Delta h = \gamma h (t - t_1) , \qquad \text{(R.1.6.2)}$$

unde h este înălțimea coloanei de mercur, iar Δh-corecția ei. Exprimând înălțimea coloanei în diviziuni termometrice, se poate scrie:

$$\Delta t = \gamma(t - t^*)(t - t_1), \qquad \text{(R.1.6.3)}$$

unde Δt reprezintă corecția de temperatură, iar h a fost luat numeric egal cu $(t\text{-}t^*)$, cu t^*=120 ^{0}C. În felul acesta, temperatura reală a vaporilor este dată de expresia:

$$t' = t + \Delta t = t + \gamma(t - t^*)(t - t_1), \qquad \text{(R.1.6.4)}$$

din care se obține temperatura coloanei de mercur:

$$t_1 = t - \frac{t' - t}{\gamma(t - t^*)} \simeq 62\ ^\circ\text{C}. \qquad \text{(R.1.6.5)}$$

Eroarea relativă de măsurare este $\varepsilon = \Delta t / t' \simeq 3{,}5\ \%$.

R.1.7. Variația de volum corespunzătoare unui interval de temperatură de 1 grad, măsurată pe scala termometrului cu mercur, este

$$\Delta V_{(1)} = \frac{\Delta V(0 - t)}{100}. \qquad \text{(R.1.7.1)}$$

În felul acesta, temperatura indicată de termometrul cu mercur va avea expresia:

$$t_{Hg} = \frac{\Delta V(0 - t)}{\Delta V_{(1)}} = 100\frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0}, \qquad \text{(R.1.7.2)}$$

în care indicele lui V reprezintă temperatura respectivă (măsurată în scara gazului ideal).

Plecând de la definiția coeficientului de dilatare dată, se poate scrie

$$dV = \alpha(t) V_0 dt, \qquad \text{(R.1.7.3)}$$

de unde se obține, prin integrare, expresia pentru variația de volum corespunzătoare intervalului de temperatură finit (0-t):

$$\Delta V(0 - t) = V_t - V_0 = V_0 \int_0^t \alpha(t)dt = V_0 \int_0^t (at^2 + bt + c)dt = \\ = V_0\left(\frac{a}{3}t^3 + \frac{b}{2}t^2 + ct\right) \qquad \text{(R.1.7.4)}$$

Din ultima relație se calculează variațiile de volum care interesează, V_{50}-V_0=0,00910675V_0 şi V_{100}-V_0=0,0183145V_0, care, înlocuite în (R.1.7.2), conduc la $t_{Hg} \simeq 49{,}7$ °C. Corecția de temperatură corespunzătoare va fi $\delta t \simeq +0{,}3$ °C, cu o eroare relativă $\varepsilon = (t - t_{Hg})/t \simeq 0{,}6\ \%$.

R.1.8. Utilizând relația (1.2.2) cu notațiile specificate, avem:

$$\theta = \frac{\Delta V(0 - t)}{\Delta V_{(1)}} = 100\frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0}. \qquad \text{(R.1.8.1)}$$

Variația de volum generică are expresia

$$V_t - V_0 = V_0(at^2 + bt), \qquad \text{(R.1.8.2)}$$

(întrucât avem c=1) aşa încât rezultă V_{40}-V_0=0,0072848V_0 şi V_{100}-V_0=0,01826V_0, iar din (R.1.8.1) se obține $\theta \simeq 39{,}9$ °C. Prin urmare, corecția de temperatură este $\delta t \simeq 0{,}1$ °C, cu o eroare relativă $\varepsilon \approx 0{,}2\ \%$.

R.1.9. Substituind perechile de valori (t=0, R=7,000) şi (t=100, R=9,705) în formula

$$R = R_0(1 + \alpha t), \qquad \text{(R.1.9.1)}$$

se găseşte: R_0=7 Ω şi α=3,864×10^{-3} grd^{-1}.

Temperatura determinată din (R.1.9.1) va fi

$$t=\frac{1}{\alpha}\left(\frac{R}{R_0}-1\right), \qquad \text{(R.1.9.2)}$$

cu valoarea numerică $t\approx 421$ °C.

R.1.10. Substituind perechea de valori (t=0, R=7,000) în relația

$$R=R_0(1+\alpha t+\beta t^2), \qquad \text{(R.1.10.1)}$$

rezultă imediat R_0=7,000 Ω. Procedând apoi în mod analog cu celelalte două perechi de valori, (t=100, R=9,705) şi (t=444,60, R=18,387), din rezolvarea sistemului de două ecuații cu două necunoscute se obține $\alpha\approx 3{,}9\times10^{-3}$ grd^{-1} şi $\beta\approx -5{,}9\times10^{-7}$ grd^{-2}.

Eroarea relativă introdusă de neglijarea termenului pătratic are forma

$$\varepsilon=\frac{R_0(1+\alpha t+\beta t^2)-R_0(1+\alpha t)}{R_0(1+\alpha t+\beta t^2)}=\frac{\beta t^2}{1+\alpha t+\beta t^2}, \qquad \text{(R.1.10.2)}$$

fiind egală cu aproximativ 0,58 % în punctul de fierbere al apei.

R.1.11. (a) Scriind formula $E=a\theta^2+b\theta$ pentru cele două perechi de valori (E, θ), (4,28; 100) şi (9,29; 200), se obține un sistem de două ecuații cu două necunoscute, care are soluția a=0,0365 μV·K^{-2}, $b\simeq 39{,}2$ μV·K^{-1}. Prin urmare, dependența $E(\theta)$ are forma $E(\theta)$=0,0365θ^2+39,2θ, cu E măsurat în μV şi θ în K sau °C.

(b) Eroarea relativă introdusă de neglijarea termenului pătratic este de forma

$$\varepsilon=\frac{(a\theta^2+b\theta)-b\theta}{a\theta^2+b\theta}=\frac{a\theta^2}{a\theta^2+b\theta}, \qquad \text{(R.1.11.1)}$$

de unde se găseşte, pentru ε=0,01, $\theta=a/99b\simeq 10{,}8$ °C.

R1.12. Scriind legea de dilatare liniară pentru cele două bare:

$$l_1=l_{01}(1+\alpha_1 t), \qquad \text{(R.1.12.1)}$$

$$l_2=l_{02}(1+\alpha_2 t) \qquad \text{(R.1.12.2)}$$

şi punând condiția

$$l_2-l_1=l_{02}-l_{01}, \qquad \text{(R.1.12.3)}$$

se obține

$$\alpha_1 l_{01}=\alpha_1 l_{02}\Rightarrow l_{02}=\frac{\alpha_1}{\alpha_1}l_{01}\simeq 1{,}7\text{ m}. \qquad \text{(R.1.12.4)}$$

R1.13. (a) Variația lungimii l a ruletei este egală cu

$$\Delta l=\alpha\cdot l\Delta T=1{,}2\times10^{-5}\cdot 5\cdot(-45)=-2{,}7\times10^{-3}\text{ m}=-2{,}7\text{ mm}.$$

Ruleta se va scurta cu 2,7 mm.

(b) Măsurând o lungime L=4 m, ruleta va introduce o eroare

$$\Delta L=\alpha\cdot L\Delta T=1{,}2\times10^{-5}\cdot 4\cdot 45=2{,}16\times10^{-3}\text{ m}\simeq 2{,}2\text{ mm}\approx 2\text{ mm},$$

în plus față de lungimea reală. Aşadar, ea va indica 4,002 m.

R.1.14. Fie V_0 şi V volumul balonului la 0 °C, respectiv la t (°C), ρ_{Hg} şi ρ-densitatea mercurului, respectiv a metalului la temperatura t.

Masa mercurului care umple spațiul liber din balon la cele două temperaturi este

$$M_0 = \rho_{0Hg}\left(V_0 - \frac{m}{\rho_0}\right), \qquad \text{(R.1.14.1)}$$

respectiv

$$M_t = \rho_{Hg}\left(V - \frac{m}{\rho}\right). \qquad \text{(R.1.14.2)}$$

Volumul balonului la temperatura t este egală cu

$$V = V_0(1+\gamma_s t). \qquad \text{(R.1.14.3)}$$

În fine, densitățile mercurului şi metalului la temperatura t sunt date de expresiile

$$\rho_{Hg} = \frac{\rho_{0Hg}}{1+\gamma_{Hg}\cdot t}, \qquad \text{(R.1.14.4)}$$

respectiv

$$\rho = \frac{\rho_0}{1+\gamma\cdot t}. \qquad \text{(R.1.14.5)}$$

Substituind ultimele trei ecuații în (R.1.14.2) şi ținând cont de (R.1.14.1), se obține, la final:

$$\gamma = \frac{1}{t}\left\{\frac{\rho_0}{m}\left[\left(\frac{m}{\rho_0}+\frac{M_0}{\rho_{0Hg}}\right)(1+\gamma_s\cdot t) - \frac{M_t}{\rho_{0Hg}}(1+\gamma_{Hg}\cdot t)\right]-1\right\}. \qquad \text{(R.1.14.6)}$$

R1.15. Volumul V_2 al cilindrului depinde de raza sa

$$r_2 \simeq r_1[1+\alpha_\perp(t_2-t_1)] \qquad \text{(R.1.15.1)}$$

şi de înălțimea sa

$$h_2 \simeq h_1[1+\alpha_{\parallel}(t_2-t_1)], \qquad \text{(R.1.15.2)}$$

prin urmare, se poate scrie:

$$V_2 = \pi r_2^2 h_2 \approx \pi r_1^2 h_1[1+(2\alpha_\perp+\alpha_{\parallel})(t_2-t_1)], \qquad \text{(R.1.15.3)}$$

obținând valoarea numerică de 2,42 cm^3, cu neglijarea termenilor de ordinul al doilea în Δt ($\Delta t = t_2 - t_1$).

R.1.16. Volumul ocupat de apa cu gheață se poate scrie ca

$$V = V_a + V_{gd}, \qquad \text{(R.1.16.1)}$$

unde V_a este volumul inițial al apei, iar V_{gd}-volumul dezlocuit de bucata de gheață. În starea finală, volumul lichidului va fi

$$V' = V_a', \qquad \text{(R.1.16.2)}$$

unde V' este volumul apei, compus din volumul V_a şi volumul apei provenite din topirea gheții, V_{ga}:

$$V_a' = V_a + V_{ga}. \qquad \text{(R.1.16.3)}$$

Din condiția de echilibru al bucății de gheață (forța arhimedică compensează forța de greutate):

$$\rho_g V_g g = \rho_a V_{gd} g, \qquad \text{(R.1.16.4)}$$

unde ρ_g şi V_g reprezintă respectiv densitatea şi volumul gheții, ρ_a-densitatea apei, iar g-accelerația gravitațională, şi din egalitatea

$$\rho_g V_g = \rho_a V_{ga} \qquad \text{(R.1.16.5)}$$

rezultă $V_{ga} = V_{gd}$. Substituind acest rezultat în (R.1.11.3), apoi relația obținută în (R.1.16.2) şi comparând cu (R.1.16.1), rezultă $V = V'$, adică *nivelul lichidului din vas nu se va modifica.*

R.1.17. Dacă (V, T, p) sunt parametrii de stare ai corpului, între care există o dependenţă $f(V, T, p)=0$ (adică este cunoscută ecuaţia de stare), atunci este satisfăcută egalitatea:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-1. \qquad \text{(R.1.17.1)}$$

În ecuaţia de mai sus se înlocuiesc cele trei derivate parţiale scoase din (1.17), (1.18) şi (1.19):

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Rightarrow\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\alpha V, \qquad \text{(R.1.17.2)}$$

$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Rightarrow\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=\frac{1}{\beta p}, \qquad \text{(R.1.17.3)}$$

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\Rightarrow\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{1}{\kappa V}, \qquad \text{(R.1.17.4)}$$

obţinându-se

$$\alpha=\beta\cdot\kappa\cdot p, \qquad \text{(R.1.17.5)}$$

adică relaţia de demonstrat.

R.1.18. Densitatea apei de mare la suprafaţă este

$$\rho_0=\frac{m}{V}, \qquad \text{(R.1.18.1)}$$

unde V reprezintă volumul, iar m-masa sa. La adâncimea h, densitatea devine

$$\rho=\frac{m}{V-\Delta V}, \qquad \text{(R.1.18.2)}$$

unde ΔV reprezintă micşorarea volumului sub acţiunea presiunii hidrostatice $\Delta p=\rho gh\simeq 498$ atm ≈ 500 atm (cu g=9,8 m/s^2). Ea are expresia

$$\Delta V=\kappa V\Delta p. \qquad \text{(R.1.18.3)}$$

Din ultimele două relaţii se obţine:

$$\rho=\frac{\rho_0}{1-\kappa\Delta p}\simeq\rho_0(1+\kappa\Delta p). \qquad \text{(R.1.18.4)}$$

Substituind mai sus valorile numerice, rezultă $\rho\simeq 1054$ kg/m^3.

R.1.19. Temperatura fiind constantă, relaţia (1.19),

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \qquad \text{(R.1.19.1)}$$

poate fi scrisă sub forma

$$\frac{dV}{V}=-\kappa dp. \qquad \text{(R.1.19.2)}$$

Prin integrarea ecuaţiei de mai sus:

$$\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=-\kappa\int_{p_1}^{p_2}dp, \qquad \text{(R.1.19.3)}$$

rezultă:

$$\ln\frac{V_2}{V_1}=-\kappa(p_2-p_1)\text{ sau }V_2=V_1e^{-\kappa(p_2-p_1)}. \qquad \text{(R.1.19.4)}$$

Prin urmare, variaţia de volum a mercurului la comprimare va avea expresia

$$V_2-V_1=V_1\left[e^{-\kappa(p_2-p_1)}-1\right], \qquad \text{(R.1.19.5)}$$

corespunzându-i o valoare numerică de aproape $-3{,}8\times10^{-3}$ l. În calcul s-a utilizat relația de conversie 1 bar=10^5 Pa (Anexa 1).

R.1.20. Considerăm $p = p(T,V)$ şi prin diferențiere obținem variația elementară a presiunii:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT, \qquad \text{(R.1.20.1)}$$

având în vedere că volumul este constant ($V = const. \Rightarrow dV = 0$). Derivata parțială din (R.1.20.1) este legată de coeficientul termic al presiunii prin relația de definiție (1.18):

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(R.1.20.2)}$$

Înlocuind a doua ecuație în prima, rezultă

$$dp = \beta p dT. \qquad \text{(R.1.20.3)}$$

Ținând cont de relația (1.20) pe care o satisfac cei trei coeficienți, α, β şi κ:

$$\alpha = \beta \cdot \kappa \cdot p, \qquad \text{(R.1.20.4)}$$

ecuația (R.1.20.3) devine

$$dp = \frac{\alpha}{\kappa} dT. \qquad \text{(R.1.20.5)}$$

Pentru mici variații de temperatură ΔT, ultima relație se poate scrie ca:

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\kappa}\Delta T, \qquad \text{(R.1.20.6)}$$

conducând la valoarea de aproximativ 462 atm.

R.1.21. Considerând $T=T(p, V)$, se poate scrie:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp, \qquad \text{(R.1.21.1)}$$

întrucât volumul este menținut constant (dV=0).

Utilizând identitatea

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1, \qquad \text{(R.1.21.2)}$$

din care se scoate expresia derivatei din membrul drept al lui (R.1.21.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \qquad \text{(R.1.21.3)}$$

variația infinitezimală de temperatură poate fi scrisă sub forma:

$$dT = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\alpha V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \qquad \text{(R.1.21.4)}$$

având în vedere definiția lui α (relația 1.17). Derivata parțială din (R.1.21.4) fiind negativă, rezultă că semnul lui dT este dat de semnul lui α. După cum se cunoaşte, α este negativ (α<0) în intervalul de temperatură (0, 4) °C, se anulează (α=0) la 4 °C, după care îşi schimbă semnul (α>0 pentru t>4 °C). Ținând seama de cele de mai sus, rezultă dT<0 în intervalul 0<t<4 °C şi dT>0 în intervalul t>4 °C. Aşadar, apa se răceşte în condițiile punctului (a) şi se încălzeşte în condițiile punctului (b).

CAPITOLUL 2

LEGILE GAZULUI IDEAL

-REZOLVĂRI-

R.2.1. Gazul ideal se supune legii Boyle-Mariotte, care se poate scrie sub forma $pV^* = const$, aşa încât vom reprezenta grafic dependenţa $pV^* = f(p)$, cu datele experimentale pentru corespunzătoare celor două gaze. După cum se observă din grafic (figura R.2.1), niciunul din gaze nu

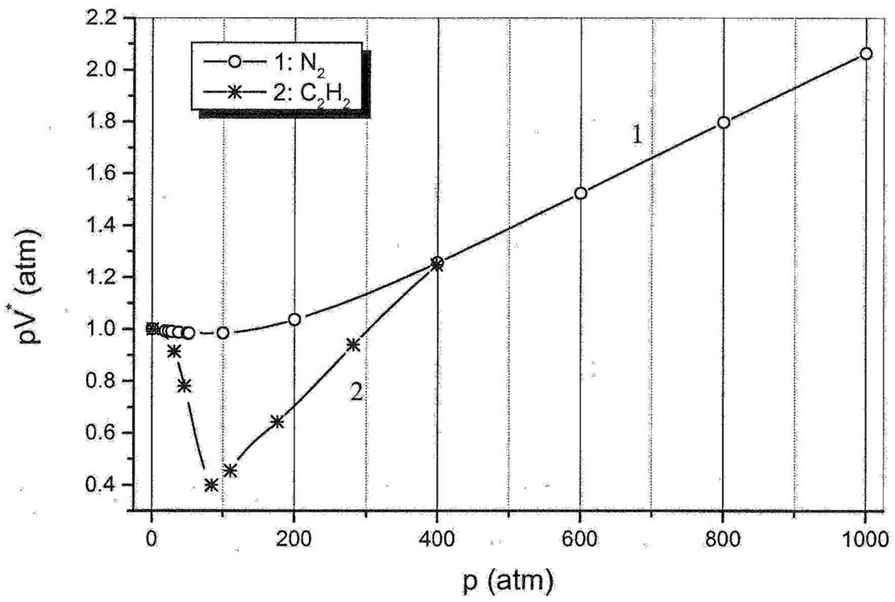


Fig. R.2.1

respectă legea $pV^* = const$, decât pentru $p \to 0$. Mai mult, acetilena prezintă abateri importante de la comportarea gazului ideal, chiar în regiunea în care azotul se comportă ca un gaz aproape ideal.

R.2.2. Utilizând legea Boyle-Mariotte, vom scrie:

$$(p_0 + \Delta p)V_1 = p_0 V_2, \qquad \text{(R.2.2.1)}$$

unde p_0 reprezintă presiunea atmosferică, Δp-suprapresiunea, V_1-volumul anvelopei, iar V_2-volumul ocupat de aer la presiunea mediului ambiant. Din ecuaţia de mai sus rezultă succesiv:

$$V_2 = V_1\left(1 + \frac{\Delta p}{p_0}\right) \qquad \text{(R.2.2.2)}$$

şi

$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_1 \cdot \frac{\Delta p}{p_0} = 50 \times 10^{-3}\ \text{m}^3\ . \qquad \text{(R.2.2.3)}$$

R.2.3. (a) Ca urmare a procesului lent (izoterm) de pompare, un volum de aer egal cu $n \cdot v$ (v-volumul pompei), aflat la presiunea atmosferică p_0, este adus la presiunea p şi volumul V (volumul camerei), aşa încât se poate scrie:

$$np_0 v = pV\ . \qquad \text{(R.2.3.1)}$$

Din relaţia de mai sus se obţine:

$$n = pV / p_0 v = 45\ . \qquad \text{(R.2.3.2)}$$

(b) În virtutea legii lui Dalton, presiunea în cameră este $p=p'+p_0$, unde p' reprezintă presiunea parţială a aerului pompat: $p'=p-p_0$. Ea se determină, pe de altă parte, din legea transformării izoterme

$$np_0 v = p'V\ , \qquad \text{(R.2.3.3)}$$

rezultând:

$$n = (p - p_0)V / p_0 v = 30\ . \qquad \text{(R.2.3.4)}$$

R.2.4. Ambele procese pot fi considerate izoterme. În primul caz, legea Boyle-Mariotte are forma

$$p_1V_1 = p_0V_2, \qquad \text{(R.2.4.1)}$$

în care indicele „1" se referă la starea aerului din vas; din relația de mai sus se obține volumul ocupat de aer în condițiile presiunii ambiante:

$$V_2 = V_1(p_1 / p_0) = 0,400 \text{ m}^3. \qquad \text{(R.2.4.2)}$$

Prin urmare, volumul aerului care se scurge în mediul exterior va fi

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (p_1 / p_0 - 1)V_1 = 0,360 \text{ m}^3. \qquad \text{(R.2.4.3)}$$

În procesul invers, legea transformării izoterme conduce la relația:

$$p_0\Delta V' = (p_1 - p_0)V_1, \qquad \text{(R.2.4.4)}$$

unde (p_1-p_0) reprezintă presiunea parțială a aerului pompat în vas. Rezultă

$$\Delta V' = (p_1 / p_0 - 1)V_1 = 0,360 \text{ m}^3. \qquad \text{(R.2.4.5)}$$

Volumul pompat este, în mod evident, același ca în primul caz, $\Delta V' = \Delta V$.

R.2.5. Aerul din vas suferă o transformare izocoră, așa încât se poate scrie:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \qquad \text{(R.2.5.1)}$$

cu indicii „1" și „2" indicând starea inițială, respectiv finală. De aici rezultă presiunea după încălzire:

$$p_2 = p_1\frac{T_2}{T_1} \simeq 1,53 \text{ atm}. \qquad \text{(R.2.5.2)}$$

Fiecare față a vasului este un pătrat cu latura $l = V^{1/3} \simeq 0,368$ m. Forța netă exercitată asupra sa este dată de diferența forțelor de presiune pentru aerul interior și cel exterior, rezultând:

$$F = S\Delta p = S(p_2 - p_1) \simeq 7,3\times10^3 \text{ N}. \qquad \text{(R.2.5.3)}$$

R.2.6. Vom utiliza legea transformării adiabatice (2.6), pe care o trecem în variabile (T, p):

$$pV^\gamma = const \Rightarrow Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = const, \qquad \text{(R.2.6.1)}$$

așa încât putem scrie:

$$T_1p_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2p_2^{(1-\gamma)/\gamma}. \qquad \text{(R.2.6.2)}$$

Din relația de mai sus rezultă:

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \simeq 650,2 \text{ K}, \qquad \text{(R.2.6.3)}$$

adică aproximativ 377 °C.

R.2.7. Scriind legea transformării $pV^n = const$ în coordonate (T, p), rezultă relația

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = const \text{ sau } T_1p_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2p_2^{(1-\gamma)/\gamma}, \qquad \text{(R.2.7.1)}$$

din care se obține

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} \simeq 463 \text{ K}, \qquad \text{(R.2.7.2)}$$

adică circa 190 °C.

Transformarea care decurge după legea $pV^n = const$ poartă numele de *transformare politropică.*

R.2.8. Volumul unui mol de gaz este $\tilde{V} = \frac{V}{\nu} = 40\times10^{-3}$ m^3.

(a) Ecuația de stare a gazului ideal conduce la:

$$p = \frac{RT}{\tilde{V}} \simeq 5,7\times10^6 \text{ Pa}. \qquad \text{(R.2.8.1)}$$

(b) Din relația (2.8.1) se scoate presiunea:

$$p = \frac{RT}{\tilde{V}-b} - \frac{a}{\tilde{V}^2} \simeq 5,3\times10^6 \text{ Pa}, \qquad \text{(R.2.8.2)}$$

care are o valoare mai mică decât în cazul gazului ideal. Aceasta se datorează forțelor de atracție care se exercită între moleculele gazului real.

R.2.9. Densitatea gazului ideal de exprimă în funcție de presiunea p şi temperatura T prin relația:

$$\rho = \frac{\mu p}{RT}, \qquad \text{(R.2.9.1)}$$

în care μ este masa molară a gazului. Aceasta este numeric egală cu masa moleculară relativă a substanței, așa încât rezultă μ=(12+4·1) g/mol=16×10^{-3} kg/mol. Făcând înlocuirile în (R.2.9.1), se obține $\rho \approx 3,3$ kg/m^3.

R.2.10. Din ecuația de stare a gazului ideal:

$$pV = \frac{M}{\mu}RT, \qquad \text{(R.2.10.1)}$$

se obține

$$\mu = \frac{M}{pV}RT. \qquad \text{(R.2.10.2)}$$

Valoarea numerică rezultată, $\mu = 28,01$ g/mol, corespunde unei mase moleculare relative de 28.

R.2.11. Apelând la expresia densității gazului ideal scrisă pentru condițiile date,

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} \qquad \text{(R.2.11.1)}$$

şi cele normale

$$\rho_0 = \frac{p_0\mu}{RT_0}, \qquad \text{(R.2.11.2)}$$

se obține

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T}. \qquad \text{(R.2.11.3)}$$

În mod corespunzător, masa gazului din butelie va fi

$$m = \rho V = \rho_0 V \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T} = 0,133 \text{ kg}. \qquad \text{(R.2.11.4)}$$

R.2.12. Fie T_2^* temperatura la care se deschide valva. Ea se determină din legea transformării izocore, scrisă sub forma

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2^*}{T_2^*}, \qquad \text{(R.2.12.1)}$$

în care înlocuim p_1=9,5p_0, p_2^*=10p_0, rezultând

$$T_2^* = T_1(p_2^* / p_1) = 294,7 \text{ K}. \qquad \text{(R.2.12.2)}$$

Temperatura la care se deschide valva este, prin urmare, $t_2^* \simeq 21,7$ °C<27 °C=t_2.

Scriind ecuația de stare a gazului ideal pentru starea inițială:

$$p_1 V = \frac{m}{\mu} R T_1 \qquad \text{(R.2.12.3)}$$

şi cea finală a aerului din butelie:

$$p_2^* V = \frac{m - \Delta m}{\mu} R T_2, \qquad \text{(R.2.12.4)}$$

se găseşte:

$$\Delta m = m\left(1 - \frac{p_2^*}{p_1}\frac{T_1}{T_2}\right) \simeq 0,33 \text{ kg}. \qquad \text{(R.2.12.5)}$$

R.2.13. Ecuațiile de stare pentru gazul din balon în starea inițială şi finală au forma:

$$H \cdot V = \frac{m_g}{\mu} R T, \qquad \text{(R.2.13.1)}$$

respectiv:

$$h \cdot V = \frac{m'_g}{\mu} R T, \qquad \text{(R.2.13.2)}$$

unde m_g şi m'_g reprezintă masele gazului în starea inițială, respectiv finală.

La prima cântărire, masa balonului va fi

$$M = m_b + m_g, \qquad \text{(R.2.13.3)}$$

iar la a doua,

$$m = m_b + m'_g, \qquad \text{(R.2.13.4)}$$

m_b notând masa balonului gol.

Făcând raportul ecuațiilor (R.2.13.1) şi (R.2.13.2), rezultă:

$$\frac{H}{h} = \frac{m_g}{m'_g}. \qquad \text{(R.2.13.5)}$$

De asemena, din diferența ecuațiilor (R.2.13.3) şi (R.2.13.4) avem:

$$M - m = m_g - m'_g. \qquad \text{(R.2.13.6)}$$

Rezolvând sistemul ultimelor două ecuații, se obține

$$m_g = \frac{H}{H-h}(M-m),\ m'_g = \frac{h}{H-h}(M-m). \qquad \text{(R.2.13.7)}$$

Utilizând prima ecuație din (R.2.13.7) şi (R.2.13.1), sau a doua împreună cu (R.2.13.2), se obține densitatea gazului la presiunea atmosferică:

$$\rho = \frac{H_0 \mu}{RT} = \frac{H_0}{H-h}\frac{M-m}{V}. \qquad \text{(R.2.13.8)}$$

R.2.14. Ecuația de stare a gazului din incintă la momentul t are forma:

$$pV = \frac{m}{\mu} R T, \qquad \text{(R.2.14.1)}$$

unde cu p şi m se notează respectiv presiunea şi masa aerului la momentul considerat. La momentul (t+dt), ea se poate scrie ca

$$(p + dp)V = \frac{m - \delta m}{\mu} R T, \qquad \text{(R.2.14.2)}$$

(p+dp) reprezentând presiunea la acel moment, iar δm-masa aerului evacuat în intervalul de timp dt. Ea se determină din ecuația de stare a gazului ideal pentru „porția" de gaz evacuată în timpul dt:

$$p\delta V = \frac{\delta m}{\mu} RT\,, \qquad \text{(R.2.14.3)}$$

din care segăseşte:

$$\delta m = \frac{p\mu}{RT}\delta V = \frac{p\mu}{RT} C dt\,. \qquad \text{(R.2.14.4)}$$

Scăzând membru cu membru ecuațiile (R.2.14.1) şi (R.2.14.2) şi având în vedere (R.2.14.4), rezultă ecuația:

$$Vdp = -Cpdt \text{ sau } \frac{\mathrm{dp}}{\mathrm{p}} = -\frac{C}{V} dt\,, \qquad \text{(R.2.14.5)}$$

care prin integrare

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = -\frac{C}{V}\int_0^t dt\,, \qquad \text{(R.2.14.6)}$$

conduce la dependența presiunii de timp:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{C}{V}\cdot t}\,. \qquad \text{(R.2.14.7)}$$

Din ultima relație se poate scoate timpul de evacuare cerut:

$$t = \frac{V}{C}\ln\frac{p_0}{p} \approx 66 \text{ s}\,. \qquad \text{(R.2.14.8)}$$

R.2.15. Să notăm respectiv cu p şi p_1 presiunea în vasul de vidat şi în pompă. Fie m masa gazului din vas şi V-volumul acestuia. Atunci se poate scrie (în virtutea relației 2.8.1):

$$\frac{\delta m}{dt} = \frac{p - p_1}{w}\,. \qquad \text{(R.2.15.1)}$$

Volumul δV ocupat de gazul cu masa δm la presiunea p_1 se determină din ecuația de stare Clapeyron-Mendeleev în forma:

$$p_1\delta V = \frac{\delta m}{\mu} RT\,, \qquad \text{(R.2.15.2)}$$

de unde rezultă, având în vedere definiția lui K (K=$\delta V/dt$):

$$p_1 K = \frac{RT}{\mu}\frac{\delta m}{dt}\,. \qquad \text{(R.2.15.3)}$$

Derivând în raport cu timpul ecuația de stare a gazului din vas, $pV = (m/\mu)RT$, se obține:

$$V\frac{dp}{dt} = \frac{RT}{\mu}\frac{dm}{dt} = -\frac{RT}{\mu}\frac{\delta m}{dt}\,. \qquad \text{(R.2.15.4)}$$

Eliminând din ecuațiile de mai sus pe (δm/dt) şi p_1 şi integrând, se găseşte dependența cerută:

$$p = p_0 \cdot \exp\left[-\frac{t}{V\left(\frac{\mu w}{RT} + \frac{1}{K}\right)}\right]. \qquad \text{(R.2.15.5)}$$

Se observă că uşor că dacă este satisfăcută inegalitatea $\mu w/RT \ll 1/K$, atunci rezultatul obținut coincide cu (R.2.14.7).

R.2.16. Transcriind legea transformării $pV^n = const.$ în variabile (T, V), se obține $TV^{n-1} = const.$ sau $T = const.\cdot V^{1-n}$. Diferențiind ultima expresie, se obține relația:

$$dT = const.(1-n)V^{-n}dV\,, \qquad \text{(R.2.16.1)}$$

care permite stabilirea semnului lui dT. Având în vedere destinderea gazului (dV>0), rezultă că semnul lui dT este determinat de (1-n).

(a) Din inegalitatea 0<n<1 rezultă 1-n>0, prin urmare avem dT>0 şi gazul se încălzeşte.

(b) Inegalitatea n>1 impune 1-n<0 şi dT<0, gazul se răceşte.

R.2.17. Volumul se determină din ecuaţia de stare:

$$pV = \frac{M}{\mu}RT \Rightarrow V = \frac{MRT}{\mu p}\,, \qquad \text{(R.2.17.1)}$$

obţinându-se V_1=0,4157 m^3 pentru azot şi V_2=0,49884 m^3 pentru oxigen. Volumul amestecului va fi $V=V_1+V_2$=0,91454 m^3. Numărul de moli ai celor două gaze din amestec este $\nu_1=M_1/\mu_1$=50 moli, respectiv $\nu_2=M_2/\mu_2$=100 moli. Amestecul conţine $\nu=\nu_1+\nu_2=150$ moli de gaz ideal, la volumul V=0,91454 m^3. Întrucât sistemul este izolat, temperatura gazelor nu se modifică în procesul de amestecare, rămânând T=300 K. Presiunea amestecului se poate determina din relaţia:

$$p = \frac{\nu RT}{V}\,, \qquad \text{(R.2.17.2)}$$

rezultând $p \simeq 4{,}1\times10^5$ Pa.

R.2.18. Condiţia de conservare a numărului de molecule se poate scrie sub forma:

$$\sum_i \frac{m_i}{\mu_i}N_A = \frac{m}{\mu}N_A\,, \qquad \text{(R.2.18.1)}$$

de unde rezultă:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m}\sum_i \frac{m_i}{\mu_i} = \sum_i \frac{g_i}{\mu_i} \text{ sau } \mu = \frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{\mu_i}}. \qquad \text{(R.2.18.2)}$$

Punând condiţia de consevare a masei în forma

$$\sum_i \frac{V_i}{V_\mu}\mu_i = \frac{V}{V_\mu}\mu = \sum_i \frac{V\cdot r_i\mu_i}{V_\mu}\,, \qquad \text{(R.2.18.3)}$$

se obţine:

$$\mu = \sum_i r_i\mu_i\,. \qquad \text{(R.2.18.4)}$$

Pentru a obţine o relaţie între g_i şi r_i, se face raportul relaţiilor de definiţie a lor:

$$\frac{g_i}{r_i} = \frac{m_i}{V_i}\frac{V}{m} = \frac{\rho_i}{\rho}\,. \qquad \text{(R.2.18.5)}$$

Substituind mai sus expresiile densităţilor

$$\rho = \frac{\mu p}{RT},\ \rho_i = \frac{\mu_i p}{RT}\,, \qquad \text{(R.2.18.6)}$$

se obţine

$$\frac{g_i}{r_i} = \frac{\mu_i}{\mu}\,. \qquad \text{(R.2.18.7)}$$

Aplicaţia numerică se referă la relaţia (R.2.18.4), care conduce la binecunoscuta masă molară a aerului, μ_a=28,9×10^{-3} kg/mol.

R.2.19. La temperatura T=1000 K, vasul conţine un amestec de iod molecular şi atomic. Notând cu $N=(m/\mu)N_A$ numărul iniţial de molecule (m

fiind masa totală a gazului din vas), numărul moleculelor de iod care disociază va fi

$$N_d = \alpha N = \alpha \frac{m}{\mu} N_A, \qquad \text{(R.2.19.1)}$$

rezultând $2N_d$ atomi de iod.

Presiunea parțială a iodului molecular se determină din ecuația de stare a gazului ideal:

$$p_m V = \frac{N - N_d}{N_A} RT, \qquad \text{(R.2.19.2)}$$

obținându-se

$$p_m = \frac{m}{\mu}(1-\alpha)\frac{RT}{V}. \qquad \text{(R.2.19.3)}$$

În mod analog, pentru iodul atomic se poate scrie:

$$p_a V = \frac{2N_d}{N_A} RT, \qquad \text{(R.2.19.4)}$$

rezultând presiunea parțială a componentei atomice a amestecului:

$$p_a = 2\alpha \frac{m}{\mu}\frac{RT}{V}. \qquad \text{(R.2.19.5)}$$

Adunând, în virtutea legii lui Dalton, ecuațiile (R.2.19.3) şi (R.2.19.5), se găseşte presiunea exercitată de gazul din vas:

$$p = p_m + p_a = (1+\alpha)\frac{m}{\mu}\frac{RT}{V}, \qquad \text{(R.2.19.6)}$$

cu valoarea numerică de 83,1 kPa.

În comparație cu presiunea inițială (a iodului molecular)

$$p_0 = \frac{m}{\mu}\frac{RT}{V}, \qquad \text{(R.2.19.7)}$$

presiunea în prezența disocierii creşte de $(1+\alpha)$ ori.

R.2.20. Nucleele de He emise se comportă ca un gaz ideal, determinând o presiune parțială cu expresia

$$p' = \frac{m}{\mu_{He}}\frac{RT}{V} = \frac{\Delta N}{V} kT, \qquad \text{(R.2.20.1)}$$

unde m reprezintă masa heliului emis, ΔN-numărul nucleelor de He emise, iar $k=R/N_A$-constanta lui Boltzmann. ΔN se determină din legea dezintegrării radioactive, cu forma

$$N = N_0 e^{-\lambda\tau}, \qquad \text{(R.2.20.2)}$$

rezultând:

$$\Delta N = N_0 - N = N_0\left(1 - e^{-\lambda\tau}\right), \qquad \text{(R.2.20.3)}$$

unde $\lambda = \ln 2 / T_{1/2} \simeq 0{,}693 / T_{1/2}$ este constanta radioactivă ($T_{1/2}$-perioada de înjumătățire). N_0 reprezintă numărul inițial de nuclee de Ra şi se determină în funcție de masa inițială (M) a radiului, din relația

$$M = N_0 \frac{\mu_{Ra}}{N_A}. \qquad \text{(R.2.20.4)}$$

Înlocuind rezultatele intermediare date de (R.2.20.3) şi (R.2.20.4) în (R.2.20.1), se obține:

$$p' = \frac{M \cdot N_A}{\mu_{Ra}}\frac{kT}{V}\left(1 - e^{-\lambda\tau}\right) = \frac{M \cdot RT}{A \cdot V}\left(1 - e^{-\lambda\tau}\right) \text{ (numeric)}, \qquad \text{(R.2.20.5)}$$

având în vedere egalitatea *numerică* dintre masa molară şi numărul de masă, $\mu = A$. Observând din datele numerice că este satisfăcută inegalitatea

$\lambda \cdot \tau \simeq 0,693 \cdot \tau / T_{1/2} << 1$, se poate utiliza aproximația $1 - e^{-\lambda\tau} \simeq \lambda\tau$, care înlocuită în (R.2.12.5), conduce la:

$$p' \simeq \frac{0,693 M \cdot RT\tau}{A \cdot V \cdot T_{1/2}} \text{ (numeric)}. \qquad \text{(R.2.20.6)}$$

Rezultă $p' \simeq 34,6$ Torr şi $p'/p \simeq 4,6$ %, cu p=760 Torr-presiunea inițială în eprubetă.

CAPITOLUL 3
CĂLDURA. CALORIMETRIE
-REZOLVĂRI-

R.3.1. Integrând expresia căldurii elementare schimbate de corpul de masă m, aflat la temperatura θ, cu mediul exterior,

$$\delta Q = mc(\theta)d\theta, \qquad \text{(R.3.1.1)}$$

se obține:

$$Q = \int_0^t mc(\theta)d\theta = m\left(\frac{a}{3}t^3 + bt\right) = mt\left(\frac{a}{3}t^2 + b\right). \qquad \text{(R.3.1.2)}$$

Comparând rezultatul obținut cu definiția căldurii specifice medii:

$$Q = m\overline{c}\Delta\theta = m\overline{c}t, \qquad \text{(R.3.1.3)}$$

se găseşte:

$$\overline{c} = \frac{a}{3}t^2 + b. \qquad \text{(R.3.1.4)}$$

Calculând $\overline{c}$ ca medie aritmetică între $c(\theta = 0)$ şi $c(\theta = t)$, se obține $\frac{t}{2}(at + b)$. Abaterea față de valoarea corectă fiind $|\Delta c| = \frac{a}{6}t^2 + \frac{b}{2}t - b$, rezultă o eroare $\varepsilon = |\Delta c| / \overline{c} = \left(\frac{a}{6}t^2 + \frac{b}{2}t - b\right) / \left(\frac{a}{3}t^2 + b\right)$.

R.3.2. Având în vedere expresia dependenței căldurii specifice de temperatură, $c(\theta) = a\theta + b$, cu a=0,127 J/kg·K^2 şi b=941 J/kg·K, căldura

absorbită de cloroform în procesul de încălzire de la temperatura t_1=20 °C, până la $t_2=3t_1$ va fi egală cu:

$$Q=\int_{t_1}^{t_2} m(a\theta+b)d\theta = m\left[\frac{a}{2}\left(t_2{}^2-t_1{}^2\right)+b(t_2-t_1)\right]=2mt_1(2at_1+b)\,. \text{(R.3.2.1)}$$

Comparând expresia de mai sus cu expresia căldurii primite de la sursă,

$$Q=\eta P\tau\,, \qquad \text{(R.3.2.2)}$$

unde η este randamentul sursei, P-puterea ei, iar τ-timpul de încălzire, se obține:

$$\tau=\frac{2mt_1(2at_1+b)}{\eta P}\cong 473\text{ s}\,. \qquad \text{(R.3.2.3)}$$

R.3.3. Căldura transmisă prin efect Joule este primită de sistemul apă-calorimetru, servind la creşterea temperaturii, aşa încât se poate scrie:

$$UI\tau=(m_ac_a+Mc_{Cu})(t_2-t_1)\,, \qquad \text{(R.3.3.1)}$$

cu $m_a=\rho_aV_a$=50 g masa apei, M-masa calorimetrului şi τ-durata încălzirii. Din ecuația de mai sus rezultă:

$$c_a=\frac{1}{m_a}\left(\frac{UI\tau}{t_2-t_1}-Mc_{Cu}\right)=4200\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\,. \qquad \text{(R.3.3.2)}$$

R.3.4. Să notăm cu m_1 şi m_2 respectiv masele apei şi gheții şi cu t_1 şi t_2-temperaturile lor inițiale.

(a) Căldura cedată de apă, dacă s-ar răci de la temperatura t_1 până la 0 °C, ar fi

$$Q_1=m_1c_at_1=125,40\text{ kJ}\,, \qquad \text{(R.3.4.1)}$$

(cu m_1=1,5 kg). Căldura necesară pentru topirea întregii cantități de gheață este egală cu

$$Q_2=Q_2{}'+Q_2{}''=-m_2c_gt_2+m_2\lambda_g=m_2(-c_gt_2+\lambda_g)=133,74\text{ kJ}\,, \text{(R.3.4.2)}$$

unde

$$Q_2{}'=-m_2c_gt_2=11,34\text{ kJ} \qquad \text{(R.3.4.3)}$$

reprezintă căldura necesară pentru a aduce gheața la temperatura de topire, iar

$$Q_2{}''=m_2\lambda_g=122,40\text{ kJ} \qquad \text{(R.3.4.4)}$$

este căldura necesară pentru topirea propriu-zisă a gheții. Valorile numerice găsite satisfac relația

$$Q_2{}'<Q_1<Q_2{}'+Q_2{}''=Q_2\,, \qquad \text{(R.3.4.5)}$$

adică căldura cedată de apă nu este suficientă pentru a topi toată gheața, ci numai o parte. Fie Δm masa gheții care se topeşte; ea se determină din ecuația calorimetrică

$$Q_1=Q_2{}'+\Delta m\cdot\lambda_g\,, \qquad \text{(R.3.4.6)}$$

din care rezultă

$$\Delta m=(Q_1-Q_2{}')/\lambda_g\simeq 0,335\text{ kg}\,: \qquad \text{(R.3.4.7)}$$

Prin urmare, starea finală în calorimetru constă dintr-un amestec de apă şi gheață, cu masele respectiv $m_a=m_1+\Delta m=1,835$ kg şi $m_g=m_2-\Delta m=0,025$ kg=25 g, la temperatura de 0 °C.

(b) În acest caz, căldura cedată de apă la răcirea sa până la punctul de topire al gheții este Q_1=292,60 kJ (cu m_2=3,5 kg), pe când căldura totală necesară topirii gheții rămâne aceeaşi, Q_2=133,74 kJ. Întrucât valorile

numerice satisfac relația $Q_1>Q_2$, rezultă că în starea finală, se va găsi numai apă, la temperatura t, care se determină din ecuația calorimetrică

$$Q_1 = Q_2 + (m_1 + m_2)c_a \cdot t\,, \qquad \text{(R.3.4.8)}$$

obținând

$$t = (Q_1 - Q_2)/(m_1 + m_2)c_a \simeq 9{,}85\ ^\circ\text{C}. \qquad \text{(R.3.4.9)}$$

R.3.5. Fie m_1, m_2 şi m_3 respectiv masele inițiale ale apei, gheții şi vaporilor şi t_3-temperatura vaporilor introduşi.

(a) Căldura cedată la condensarea vaporilor şi răcirea apei rezultate până la punctul de topire al gheții (0 °C) este

$$Q_3 = Q_3' + Q_3'' = m_3\lambda_v + m_3 c_a t_3 = m_3(\lambda_v + c_a t_3) = 809{,}4\ \text{kJ}, \qquad \text{(R.3.5.1)}$$

unde

$$Q_3' = m_3\lambda_v = 684\ \text{kJ} \qquad \text{(R.3.5.2)}$$

este căldura eliberată la condensarea vaporilor, iar

$$Q_3'' = m_3 c_a t_3 = 125{,}40\ \text{kJ} \qquad \text{(R.3.5.3)}$$

reprezintă căldura cedată în procesul de răcire al apei rezultate.

Căldura necesară pentru topirea întregii cantități de gheață este

$$Q_2 = m_2\lambda_g = 1020\ \text{kJ}. \qquad \text{(R.3.5.4)}$$

Întrucât avem $Q_3 < Q_2$, numai o parte din gheață se va topi, iar temperatura în starea finală va fi 0 °C. Masa gheții topite, Δm, se determină din ecuația calorimetrică

$$Q_3 = \Delta m \cdot \lambda_g\,, \qquad \text{(R.3.5.5)}$$

din care rezultă

$$\Delta m = Q_3 / \lambda_g = 2{,}38\ \text{kg}. \qquad \text{(R.3.5.6)}$$

Prin urmare, în starea finală, sistemul va conține, la temperatura de 0 °C, un amestec de apă şi gheață, având masele respectiv $m_a = m_1 + m_3 + \Delta m = 7{,}68$ kg şi $m_g = m_2 - \Delta m = 0{,}62$ kg.

(b) Căldura cedată prin condensarea vaporilor şi răcirea apei rezultate până la 0 °C este acum $Q_3 \simeq 3372{,}5$ kJ$>Q_2 = 1020$ kJ, unde Q_2 este căldura necesară pentru topirea gheții.

Scriind ecuația calorimetrică în forma

$$Q_3 = Q_2 + (m_1 + m_2 + m_3)c_a \cdot t\,, \qquad \text{(R.3.5.7)}$$

se obține temperatura de echilibru termic:

$$t = \frac{Q_3 - Q_2}{(m_1 + m_2 + m_3)c_a} \simeq 60{,}8\ ^\circ\text{C}. \qquad \text{(R.3.5.8)}$$

Aşadar, în starea finală, în calorimetru se va găsi apă la temperatura de aproximativ 60,8 °C.

R.3.6. Căldura eliberată la înghețarea apei seveşte la încălzirea cantității de apă rămase, până la θ=0 °C, aşa încât ecuația calorimetrică are forma:

$$m'\lambda_g = (m - m')\cdot c_a(\theta - t)\,. \qquad \text{(R.3.6.1)}$$

Din ecuația de mai sus rezultă:

$$m' = -m\frac{c_a t}{\lambda_g - c_a t} \simeq 0{,}322\ \text{kg}. \qquad \text{(R.3.6.2)}$$

R.3.7. Aplicând legea lui Fourier, exprimată prin relația (3.13)

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{l} S, \qquad \text{(R.3.7.1)}$$

în cazul regimului staționar de față, se obține:

$$Q = \kappa \frac{T_{\text{int}} - T_{ext}}{h} S \cdot \tau = 72 \text{ MJ}, \qquad \text{(R.3.7.2)}$$

cu τ=1 h=3600 s-timpul şi S=2,5 m^2-aria suprafeței geamului.

R.3.8. Trebuie să comparăm fluxurile de căldură prin suprafețele celor două straturi. În cazul stratului din lemn, de grosime h_l, avem:

$$\left(\frac{\delta Q}{dt}\right)_l = \dot{Q}_l = q_l = -\kappa_l \frac{T_2 - T_1}{h_l} S. \qquad \text{(R.3.8.1)}$$

În mod analog, pentru stratul de sticlă (indicele "s") se poate scrie:

$$\left(\frac{\delta Q}{dt}\right)_s = \dot{Q}_s = q_s = -\kappa_s \frac{T_2 - T_1}{h_s} S. \qquad \text{(R.3.8.2)}$$

Efectuând raportul celor două fluxuri, se obține:

$$\frac{q_l}{q_s} = \frac{\kappa_l}{\kappa_s} \cdot \frac{h_s}{h_l} \simeq 0,009 \text{ sau } q_s \simeq 107 q_l. \qquad \text{(R.3.8.3)}$$

Aşadar, stratul de sticlă conduce de circa 100 de ori mai bine căldura în comparație cu cel din lemn. În mod evident, este mai avantajos lemnul ca izolator termic.

R.3.9. Fie R raza bazei şi h grosimea ibricului. Rata de conducție termică sau fluxul de căldură prin baza ibricului are expresia:

$$\left(\frac{\delta Q}{dt}\right)_\alpha = \dot{Q}_\alpha = q_\alpha = -\kappa_\alpha \frac{T_2 - T_1}{h} \pi R^2, \qquad \text{(R.3.9.1)}$$

unde indicele "α" se referă la natura materialului din care este realizat ibricul. Aici se va lua $T_1 - T_2 = 50$ K.

Masa apei (m^a) care fierbe în ibric în timpul τ=10 min se determină din egalitatea:

$$q_\alpha \cdot \tau = m^a{}_\alpha \cdot \lambda, \qquad \text{(R.3.9.2)}$$

rezultând:

$$m^a{}_\alpha = \frac{q_\alpha \cdot \tau}{\lambda}. \qquad \text{(R.3.9.3)}$$

(a) În cazul cuprului, relația (R.3.9.1) conduce la $q_{Cu} \simeq 7,5$ kW, iar (R.3.9.3) la $m^a{}_{Cu} \approx 2$ kg.

(b) Pentru aluminiu, relațiile (R.3.9.1) şi (R.3.9.3) dau $q_{Al} \simeq 4,5$ kW, respectiv $m^a{}_{Al} \approx 1,2$ kg.

În mod evident, rezultatele obținute referitor la masa de apă care fierbe sunt prea mari, nerealiste. În realitate, trebuie să ținem cont de pierderile de căldură în mediul ambiant. De asemenea, o parte din vaporii de apă va condensa la contactul cu aerul mai rece aflat deasupra apei în fierbere, sau cu pereții ibricului şi apa rezultată se adaugă aceleia din vas.

R.3.10. Trebuie calculată rata transferului termic prin conducție, cu ajutorul relației:

$$q_{cond} = -\kappa \frac{T_{ext} - T_{\text{int}}}{h} \cdot \pi D \cdot l, \qquad \text{(R.3.10.1)}$$

unde l este lungimea conductei, D-diametrul său, κ-conductivitatea termică a materialului izolator cu grosimea h, iar cu T_{int} şi T_{ext} se notează respectiv

temperatura vaporilor şi a aerului exterior. Transformând unitățile în SI, vom înlocui $\kappa = 83,7$ J/(m·s·K), $T_{\text{int}} - T_{ext} = 180\ K$ şi $h = 10^{-2}$ m, obținând $q_{cond} \simeq 473$ MW . Aşadar, conducta pierde în fiecare secundă energia termică de aproximativ 473 MJ.

R.3.11. Rata schimbului de căldură prin convecție este descrisă de ecuația (3.14), pe care o scriem sub forma:

$$\frac{\delta Q}{dt} = q = \overline{h} \cdot S \cdot (T_c - T_s), \qquad \text{(R.3.11.1)}$$

unde $S = \pi D^2 \simeq 1,13 \times 10^{-4}$ m^2 reprezintă aria suprafeței rezervorului, iar cu T_c şi T_s se notează respectiv temperatura cuptorului şi cea a rezervorului. Efectuând înlocuirile numerice, se obține $q \simeq 0,231$ W $\simeq 230$ mW.

R.3.12. Coeficientul mediu de transfer termic convectiv se determină din relația:

$$\overline{h} = \frac{q_0}{T_s - T}, \qquad \text{(R.3.12.1)}$$

în care T_s şi T reprezintă temperatura la nivelul suprafeței încălzitorului şi respectiv a aerului. Efectuând calculele, se obține $\overline{h} = 120$ W/(m^2·K).

În noile condiții (q_0'=q_0/2, T'_s), coeficientul mediu de convecție îşi păstrează valoarea, prin urmare se poate scrie:

$$\overline{h} = \frac{q_0}{2(T'_s - T)}, \qquad \text{(R.3.12.2)}$$

de unde rezultă:

$$T'_s = T + \frac{q_0}{2\overline{h}}, \qquad \text{(R.3.12.3)}$$

conducând la valoarea numerică $t'_s \simeq 86,7$ °C.

R.3.13. În regim staționar, puterea electrică consumată de fierbător trebuie să egaleze puterea cedată prin transfer termic convectiv, aşa încât se poate scrie:

$$\frac{q}{L} = q' = h \cdot \pi D (T_s - T), \qquad \text{(R.3.13.1)}$$

cu h coeficientul de convecție, iar T_s şi T-respectiv temperatura la suprafața fierbătorului şi temperatura aerului. Efectuând înlocuirile numerice, se găseşte $q'_{aer} = 400$ W/m, respectiv $q'_{apă} = 28$ kW/m. Se observă că în aer consumul de energie electrică este de 70 de ori mai redus decât în cazul apei.

R.3.14. În regim staționar (temperatura la suprafața încălzitorului este constantă), trebuie respectată condiția $P = q$, unde P este puterea electrică, iar q-fluxul termic convectiv prin suprafața laterală a încălzitorului. Această condiție se scrie sub forma:

$$P = h \cdot \pi D L (T_s - T), \qquad \text{(R.3.14.1)}$$

cu D şi L-diametrul, respectiv lungimea încălzitorului, T_s-temperatura la suprafața lui, iar T-temperatura fluidului. Din ecuația de mai sus rezultă:

$$T_s = T + \frac{P}{h \cdot \pi D L}. \qquad \text{(R.3.14.2)}$$

(a) În cazul aerului, relația (R.3.14.2) conduce la valoarea $t_s \simeq 3200\ ^\circ C$.

(b) Aplicând aceeaşi relație în cazul apei, se obține $t_s \simeq 52\ ^\circ C$.

Aşadar, capacitatea de transfer termic convectiv a aerului se dovedeşte mult mai mică decât aceea a apei, fapt ce duce la supraîncălzirea materialului, care s-ar putea topi. În aer, datorită temperaturii ridicate a încălzitorului, ar creşte semnificativ ponderea transferului termic prin radiație.

R.3.15. Intensitatea senzației de rece este determinată de valoarea fluxului pierderilor termice prin convecție. În conformitate cu legea de răcire a lui Newton, se poate scrie:

$$q = h(T_s - T), \qquad \text{(R.3.15.1)}$$

unde q reprezintă fluxul de căldură transferat prin convecție, pentru unitatea de arie a suprafeței corpului, iar T_s şi T-respectiv temperatura la nivelul mâinii şi cea a mediului fluid exterior. Efectuând calculele pentru cazul aerului şi al apei, se obține $q_{aer} = 1600\ \text{W/m}^2$, respectiv $q_{apă} = 22500\ \text{W/m}^2$. După cum se poate observa, în condițiile specificate, pierderile de căldură în cazul mâinii aşezate în curentul de apă sunt cu un ordin de mărime mai mari decât acelea corespunzătoare curentului de aer.

Prin comparație, în condițiile unei camere obişnuite, pierderile de căldură (de 30 W/m^2) sunt de peste 50 de ori mai mici decât în curentul de aer şi de 750 de ori mai mici decât în cazul curentului de apă. Dacă în condițiile camerei mâna se va simți confortabil, în schimb în aer şi apă

senzația va fi de disconfort accentuat, mult mai intensă în cazul apei, din cauza pierderilor termice mai mari.

R.3.16. Să notăm cu L lungimea laturii cubului, cu t-temperatura sa şi cu τ-timpul de emisie. Energia radiantă emisă de cub se calculează, ținând cont de (3.15), cu ajutorul relației:

$$Q = \varepsilon \cdot S\sigma T^4 \cdot \tau, \qquad \text{(R.3.16.1)}$$

în care ε reprezintă emisivitatea materialului, iar $S = L^2$-aria suprafeței de emisie. Substituind valorile numerice din enunț, se obține $Q \simeq 29{,}34\ \text{kJ}$.

R.3.17. Putem utiliza relația (R.3.16.1), găsind $Q = 550\ \text{J}$ sau $P = 550\ \text{W}$. Rezultatul echivalează cu puterea a aproximativ 5 becuri obişnuite.

R.3.18. Fluxul net radiativ emis în exterior de un corp cu temperatura T aflat într-un înveliş cu temperatura T_{ext} este dat de relația:

$$\frac{\delta Q}{dt} = \dot{Q} = q = \varepsilon \cdot S \cdot \sigma(T^4 - T_{ext}{}^4). \qquad \text{(R.3.18.1)}$$

(a) Substituind în relația de mai sus valorile numerice pentru cazul omului aflat în cameră, se obține $q \simeq 67{,}6\ \text{W} \simeq 68\ \text{W}$.

(b) Dacă omul se află în exterior, la 0 °C, atunci fluxul net de căldură emis de acesta va fi $q \simeq 219\ \text{W} \simeq 220\ \text{W}$.

Energia pierdută de organism (degajată) în timpul τ este $Q = q \cdot \tau$, aşa încât, având în vedere relația dintre unitățile pentru căldură, 1 kcal=4186

J, energia consumată, exprimată în kcal, va fi egală numeric cu $q \cdot \tau / 4186$. Pentru cele două cazuri, (a) şi (b), se obţine aproximativ 58,5 kcal, respectiv 189 kcal.

R.3.19. Energia radiantă emisă de Soare în unitatea de timp, adică fluxul total emis, se calculează din relaţia:

$$\Phi_e = \varepsilon \cdot 4\pi R_S^{\,2} \cdot \sigma T^4, \qquad \text{(R.3.19.1)}$$

care conduce la $\Phi_e \simeq 3,76\times10^{26}$ W.

R.3.20. Să notăm cu F_e=6,38×10^7 W/m^2 densitatea de suprafaţă a fluxului radiant solar, denumită, în mod uzual, flux sau *iradianţă*. Înmulţind-o cu aria suprafeţei Soarelui, $S = 4\pi R_S^{\,2}$, se obţine fluxul total emis de acesta:

$$\Phi_e = F_e \cdot 4\pi R_S^{\,2} = 3,87\times10^{26} \text{ W}. \qquad \text{(R.3.20.1)}$$

Acest flux se repartizează în mod uniform pe o suprafaţă sferică cu raza egală su distanţa medie dintre Pământ şi Soare, d_{PS}. Făcând raportul dintre acest flux şi aria suprafeţei considerate, rezultă:

$$F_S = \frac{\Phi_e}{4\pi d_{PS}^{\,2}} = F_e\left(\frac{R_S}{d_{PS}}\right)^2 = 1370 \text{ W/m}^2. \qquad \text{(R.3.20.2)}$$

În felul acesta, am obţinut energia radiantă solară incidentă în unitatea de timp, pe suprafaţa cu aria de o unitate a Pământului, cunoscută sub denumirea de *constanta solară*.

R.3.21. Să notăm cu F_S constanta solară. Efectuând bilanţul energetic, vom pune condiţia ca, pentru o suprafaţă orizontală cu aria de o unitate, din regiunea ecuatorială, energia primită în unitatea de timp trebuie să fie egală cu energia cedată prin radiaţie. Aceasta conduce la egalitatea:

$$F_S = \sigma \cdot T^4, \qquad \text{(R.3.21.1)}$$

de unde rezultă, cu σ=5,67×10^{-8} W/m^2:

$$T = \left(\frac{F_S}{\sigma}\right)^{1/4} \simeq 394 \text{ K}. \qquad \text{(R.3.21.2)}$$

Aşadar, temperatura maximă a acestei suprafeţe ar fi $t \simeq 121$ °C.

R.3.22. Energia absorbită în unitatea de timp de globul terestru este egală cu

$$W_1 = F_S \cdot \pi R_P^{\,2}, \qquad \text{(R.3.22.1)}$$

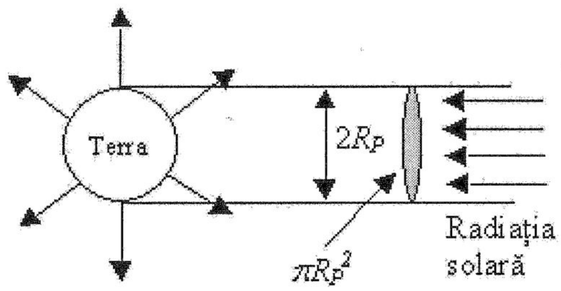


Fig. R.3.22

unde R_P este raza Pământului, iar $\pi R_P^{\,2}$ reprezintă aria proiecţiei suprafeţei emisferei terestre pe un plan normal la direcţia de propagare a radiaţiei solare incidente (figura R.3.22).

Energia emisă în unitatea de timp de globul pământesc se determină din relaţia:

$$W_2 = 4\pi R_P^{\,2} \cdot \sigma T^4, \qquad \text{(R.3.22.2)}$$

unde σ este constanta Stefan-Boltzmann. Ea reprezintă fracţiunea

$$\frac{W_2}{W_1}=\frac{4\sigma T^4}{F_S}\cong 0{,}92=92\ \% \qquad \text{(R.3.22.3)}$$

din energia radiației incidente.

R.3.23. Fie R_S raza Soarelui, R_P-raza Pământului şi r_{PS}-distanța Pământ-Soare. Suprafața astrului emite în unitatea de timp o energie egală cu $4\pi R_S^{\,2}\cdot\sigma T_S^{\,4}$. Aceasta se repartizează uniform pe suprafața unei sfere imaginare cu raza r_{PS}, concentrice cu Soarele. Admitem că nu există pierderi de energie radiativă pe distanța Pământ-Soare, mai ales în cuprinsul atmosferei terestre. În aceste condiții, fluxul de energie radiantă la nivelul suprafeței Pământului poate fi aproximat ca

$$W_0=\pi R_P^{\,2}\frac{4\pi R_S^{\,2}\sigma T_S^{\,4}}{4\pi\cdot r_{PS}^{\,2}}. \qquad \text{(R.3.23.1)}$$

Având în vedere expresia razei discului solar $R_S=\alpha\cdot r_{PS}/2$, relația de mai sus ia forma

$$W_0=\frac{1}{4}\pi R_P^{\,2}\alpha^2\sigma T_S^{\,4}. \qquad \text{(R.3.23.2)}$$

Notând cu T temperatura la suprafața globului terestru, care se comportă ca un corp absolut negru, fluxul energiei radiante emise de acesta va fi

$$W=4\pi R_P^{\,2}\cdot\sigma T^4. \qquad \text{(R.3.23.3)}$$

Bilanțul celor două fluxuri, $W_0=W$, conduce, ținând cont de expresiile (R.3.23.2) şi (R.3.23.3), la

$$T=\frac{\alpha^{1/2}}{2}T_S\approx 270\ K, \qquad \text{(R.3.23.4)}$$

cu α exprimat, evident, în radiani.

R.3.24. Pământul primeşte în unitatea de timp de la Soare energia $F_S\cdot\pi R_P^{\,2}$, unde F_S este constanta solară, iar R_P-raza Pământului. Întrucât fracțiunea A (*albedoul*) din această energie este reflectată în spațiu, energia absorbită de Terra în 1 s va fi $(1-A)F_S\cdot\pi R_P^{\,2}$. Condiția de echilibru termic al Pământului impune egalitatea:

$$(1-A)F_S\cdot\pi R_P^{\,2}=4\pi R_P^{\,2}\cdot\sigma T^4. \qquad \text{(R.3.24.1)}$$

Din relația de mai sus rezultă temperatura la suprafața Terrei:

$$T=\left[\frac{(1-A)F_S}{4\sigma}\right]^{1/4}=255\ \text{K}, \qquad \text{(R.3.24.2)}$$

în absența atmosferei. Valoarea obținută este sensibil mai coborâtă în raport cu temperatura medie a suprafeței terestre înregistrată, de 288 K. Aceasta se datorează *prezenței* atmosferei, care absoarbe parțial radiația infraroşie emisă de Pământ, împiedicând răcirea acestuia. Atmosfera produce un *efect de seră* natural, care face posibilă menținerea unei temperaturi medii de aproximativ 15 °C la suprafața Terrei, asigurând condiții favorabile existenței vieții.

R.3.25. Căldura emisă de bilă în timpul $d\tau$, prin radiație termică,

$$\delta Q=\varepsilon\sigma T^4 S d\tau, \qquad \text{(R.3.25.1)}$$

unde $S=4\pi R^2$ este aria suprafeței bilei, duce la răcira acesteia cu dT grade:

$$\delta Q = -CdT\,. \qquad \text{(R.3.25.2)}$$

Comparând membrii drept ai celor două relații şi separând variabilele, se poate scrie:

$$-\frac{dT}{T^4} = \frac{\varepsilon\sigma S}{C}d\tau\,, \qquad \text{(R.3.25.3)}$$

Integrarând ecuația de mai sus:

$$-\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T^4} = \frac{\varepsilon\sigma S}{C}\int_0^{\tau}d\tau\,, \qquad \text{(R.3.25.4)}$$

unde T_0 reprezintă temperatura bilei la momentul τ=0, rezultă legea de răcire, de forma:

$$T = T_0\left(1+\frac{3\varepsilon\sigma S T_0^3}{C}\tau\right)^{-1/3}. \qquad \text{(R.3.25.5)}$$

Scoțând din ultima relație expresia timpului τ după care bila ajunge la temperatura T:

$$\tau = \frac{C}{3\varepsilon\sigma S}\left(\frac{1}{T^3}-\frac{1}{T_0^3}\right) = \frac{C}{12\pi R^2\varepsilon\sigma T_0^3}\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^3-1\right] \qquad \text{(R.3.25.6)}$$

şi luând $T_0/T = 2$, rezultă timpul după care temperatura bilei se înjumătățește, $\tau_{1/2} \cong 2911\ \text{s} \cong 48{,}5\ \text{min}$.

Având în vedere dependența $C \sim R^3$, din (R.3.25.6) rezultă $\tau_{1/2} \sim R$.

R.3.26. Utilizând rezultatul problemei precedente (relația R.3.25.6), în care se înlocuieşte $C = \rho\cdot 4\pi R^3/3$ şi $T = T_0 - \Delta T$ cu $\Delta T << T_0$, se obține:

$$\tau = \frac{\rho\cdot c\cdot R}{9\sigma T_0^3}\left[\frac{T_0^3}{(T_0-\Delta T)^3}-1\right] \simeq \frac{\rho\cdot c\cdot R}{9\sigma T_0^3}\cdot 3\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\rho\cdot c\cdot R\cdot\Delta T}{3\sigma T_0^4}, \qquad \text{(R.3.26.1)}$$

cu neglijarea termenilor de ordin superior în ΔT. Efectuând calculele, se găseşte $\tau \cong 51{,}1\times 10^8\ \text{s} \cong 162\ \text{ani}$.

R.3.27. Condiția de echilibru a corpului cu temperatura T_1 se scrie sun forma:

$$P_1 = \varepsilon\sigma S T_1^{\,4}, \qquad \text{(R.3.27.1)}$$

unde P_1 este puterea inițială disipată. Pentru starea finală de echilibru, la temperatura T_2, se poate scrie în mod analog:

$$P_2 = P_1 + \Delta P = \varepsilon\sigma S T_2^{\,4}\,. \qquad \text{(R.3.27.2)}$$

Eliminând P_1 din cele două ecuații, rezultă imediat

$$\varepsilon\sigma S T_2^{\,4} = \varepsilon\sigma S T_1^{\,4} + \Delta P\,, \qquad \text{(R.3.27.3)}$$

ceea ce conduce la

$$T_2 = \left(T_1^{\,4}+\frac{\Delta P}{\varepsilon\sigma S}\right)^{1/4}. \qquad \text{(R.3.27.4)}$$

CAPITOLUL 4
PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII
-REZOLVĂRI-

4.1. Relaţii termodinamice, identităţi

R.4.1. Considerând energia internă $U = U(V,T)$, diferenţiala sa este dată de relaţia (4.10), astfel că expresia diferenţială a principiului I al termodinamicii se scrie sub forma:

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV . \quad \text{(R.4.1.1)}$$

Din relaţia de mai sus se obţine imediat:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{(R.4.1.2)}$$

şi

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \quad \text{(R.4.1.3)}$$

Din ultimele două relaţii se găseşte o primă formă generală a diferenţei capacităţilor calorice:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \quad \text{(R.4.1.4)}$$

Substituind în ultima relaţie expresia lui $(\partial U / \partial V)_T$ dată de (4.12),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p , \quad \text{(R.4.1.5)}$$

se ajunge la relaţia cerută:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \quad \text{(R.4.1.6)}$$

R.4.2. Utilizând relaţia (R.4.1.6), precum şi identitatea

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad \text{(R.4.2.1)}$$

(Anexa 2) şi ţinând cont de legătura dintre cei doi coeficienţi $C = m \cdot c = \rho \cdot V \cdot c$, se obţine:

$$c_p - c_V = -\frac{T}{\rho V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 . \quad \text{(R.4.2.2)}$$

Ultima relaţie se poate exprima cu ajutorul coeficienţilor α şi K, în forma:

$$c_p - c_V = T\frac{\alpha^2 \cdot K}{\rho} . \quad \text{(R.4.2.3)}$$

R.4.3. Aplicând relaţia (R.4.2.3) pentru apă şi mercur, se găseşte $\left(c_p - c_V\right)_{apă} = 2$ J/(kg·K), respectiv $\left(c_p - c_V\right)_{Hg} = 17$ J/(kg·K) şi $c_p / c_V = 1{,}13$. Valoarea comparativ mică obţinută în cazul apei se datorează anomaliei termice a apei: coeficientul de dilatare α are o valoare mică la 0 °C, trecând prin zero la temperatura de aproximativ 4 °C.

R.4.4. Considerând $U = U(V, p)$, prin diferenţiere avem:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV+\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp\,. \qquad \text{(R.4.4.1)}$$

Vom exprima prima derivată parțială din (R.4.4.1) prin intermediul entalpiei, $H=U+pV$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left[\frac{\partial(H-pV)}{\partial V}\right]_p=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p-p\,. \qquad \text{(R.4.4.2)}$$

Considerând acum $H=H(V,T)$, putem scrie:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p, \qquad \text{(R.4.4.3)}$$

așa încât (R.4.4.2) devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\,. \qquad \text{(R.4.4.4)}$$

Pentru a explicita a doua derivată parțială din (R.4.4.1), vom considera $U=U(V,T)$ și derivata se scrie ca

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \qquad \text{(R.4.4.5)}$$

Substituind ultimele două relații în prima, se obține:

$$dU=\left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]dV+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp\,. \qquad \text{(R.4.4.6)}$$

Punând condiția ca dU să fie diferențială total exactă,

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]=\frac{\partial}{\partial V}\left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\right], \qquad \text{(R.4.4.7)}$$

rezultă egalitatea de demonstrat, (4.4.1).

R.4.5. Plecând de la relația de definiție

$$H=U+pV=U+\nu RT\,, \qquad \text{(R.4.5.1)}$$

care se derivează în raport cu p, rezultă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(R.4.5.2)}$$

Considerând $U=U(p, V)$, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(R.4.5.3)}$$

Având în vedere în ecuația de mai sus legea lui Joule, exprimată prin relația

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0\,, \qquad \text{(R.4.5.4)}$$

rezultă imediat

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0\,. \qquad \text{(R.4.5.5)}$$

Înlocuind ultima relație în (R.4.5.2), se obține

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0\,. \qquad \text{(R.4.5.6)}$$

Astfel am arătat că entalpia gazului ideal nu depinde de presiune.

Revenind acum la prima relație, scrisă sub forma

$$H=U+pV=U(T)+\nu RT\,, \qquad \text{(R.4.5.7)}$$

se observă că avem, în mod evident:

$$H=H(T)\,, \qquad \text{(R.4.5.8)}$$

răspunzând cerințelor din enunț.

R.4.6. Utilizând relația (R.4.1.6) şi identitatea (Anexa 2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1, \qquad \text{(R.4.6.1)}$$

se obține:

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V. \qquad \text{(R.4.6.2)}$$

Având în vedere condiția $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$, din ultima relație rezultă $C_p-C_V>0$ sau $C_p>C_V$. Dar C_V fiind pozitiv, rezultă şi $C_p>0$.

R.4.7. Aplicând pentru gazul din primul compartiment principiul întâi al termodinamicii, având expresia

$$\delta Q=dU+\delta L, \qquad \text{(R.4.7.1)}$$

cu $\delta Q=0$ şi $\delta L=0$ (întrucât sistemul este izolat adiabatic, respectiv nu face schimb de energie mecanică cu exteriorul), rezultă $dU=0$, prin urmare avem $U=const$ (energia internă a sistemului este constantă la destinderea adiabatică în vid).

Considerând $T=T(V,U)$, putem scrie:

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV+\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV, \qquad \text{(R.4.7.2)}$$

de unde rezultă, prin integrare:

$$\Delta T=T_2-T_1=\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV. \qquad \text{(R.4.7.3)}$$

Luând acum $U=U(T,V)$, se poate scrie, cu ajutorul relațiilor (4.11) şi (4.12):

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V dV=\nu C_V dT+\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT\right]dV. \text{(R.4.7.4)}$$

Egalând cu zero expresia de mai sus, rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=-\frac{p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT}{\nu C_V}. \qquad \text{(R.4.7.5)}$$

Substituind pe (R.4.7.5) în (R.4.7.3), se obține relația căutată:

$$\Delta T=T_2-T_1=\int_{V_1}^{V_2}\frac{p-T(\partial p/\partial T)_V}{\nu C_V}dV. \qquad \text{(R.4.7.6)}$$

(a) Scriind ecuația de stare a gazului ideal sub forma

$$p=\frac{\nu RT}{V}, \qquad \text{(R.4.7.7)}$$

rezultă

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\nu R}{V}, \qquad \text{(R.4.7.8)}$$

aşa încât avem

$$p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT=p-\frac{\nu RT}{p}=0 \qquad \text{(R.4.7.9)}$$

şi

$$\Delta T=0. \qquad \text{(R.4.7.10)}$$

(b) Pentru gazul real Van der Waals, din ecuația de stare se scoate expresia presiunii:

$$p=\frac{\nu RT}{V-\nu b}-\frac{\nu^2 a}{V^2}, \qquad \text{(R.4.7.11)}$$

care conduce la

$$p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = p-\frac{\nu RT}{V-\nu b}=-\frac{\nu^2 a}{V^2}, \qquad \text{(R.4.7.12)}$$

respectiv

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{\nu^2 a}{C_V}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^2}dV = \frac{\nu^2 a}{C_V}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)<0. \qquad \text{(R.4.7.13)}$$

Aşadar, la destinderea adiaabtică în vid, gazul ideal nu-şi modifică temperatura, în schimb gazul real Van der Waals îşi micşorează temperatura.

R.4.8. Plecând de la expresia principiului I al termodinamicii,

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + pdV, \qquad \text{(R.4.8.1)}$$

în care explicităm diferenţiala energiei interne în variabilele (T, V):

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad \text{(R.4.8.2)}$$

şi apelând la identitatea (4.12):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \text{(R.4.8.3)}$$

şi la relaţia

$$\nu C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(R.4.8.4)}$$

se obţine:

$$\delta Q = \nu C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \qquad \text{(R.4.8.5)}$$

Apelând acum la identitatea (R.4.6.1), se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}=\frac{\alpha}{\kappa}, \qquad \text{(R.4.8.6)}$$

având în vedere definiţiile coeficienţilor α şi κ. Substituind pe (R.4.8.6) în (R.4.8.5), se obţine:

$$\delta Q = \nu C_V dT + \frac{\alpha}{\kappa}TdV. \qquad \text{(R.4.8.7)}$$

Punând mai sus δQ=0, rezultă:

$$dT = -\frac{\alpha T}{\nu\kappa C_V}dV. \qquad \text{(R.4.8.8)}$$

Având în vedere inegalitatea dV<0 (comprimare), din (R.4.8.8) rezultă că semnul lui dT este determinat de α. Dar ţinâd cont de semnul acestuia, α<0 pentru 0<t<4 °C şi α>0 pentru t>4 °C, rezultă că în primul caz (a), temperatura va scădea (dT<0), iar în al doilea (b), va creşte (dT>0).

R.4.9. Vom utiliza expresia diferenţială a principiului I al termodinamicii,

$$\delta Q = dU + pdV, \qquad \text{(R.4.9.1)}$$

în variabile (p, V). În acest scop, vom scrie diferenţiala energiei interne sub forma

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV\,, \qquad \text{(R.4.9.2)}$$

pe care o vom substitui în (R.4.9.1), rezultând:

$$\delta Q=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]dV\,. \qquad \text{(R.4.9.3)}$$

Egalând expresia de mai sus cu zero, se obține:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V}\,. \qquad \text{(R.4.9.4)}$$

Scriind derivata de la numărător sub forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\,, \qquad \text{(R.4.9.5)}$$

acesta devine succesiv:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p+p=$$
$$=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\nu C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \qquad \text{(R.4.9.6)}$$

La rândul său, derivata de la numitor poate fi pusă sub forma:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=\nu C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\,. \qquad \text{(R.4.9.7)}$$

Substituind expresiile (R.4.9.6) și (R.4.9.7) în (R.4.9.4), se obține:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\frac{C_p}{C_V}\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}=-\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\,, \qquad \text{(R.4.9.8)}$$

având în vedere identitatea (Anexa 2)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-1\,. \qquad \text{(R.4.9.9)}$$

În fine, inversând ecuația (R.4.9.8) și împărțind-o prin (-V), se obține relația de demonstrat.

4.2. Lucrul mecanic în termodinamică

R.4.10. (a) Scriind legea transformării adiabatice (compresia este adiabatică) sub forma

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}\,, \qquad \text{(R.4.10.1)}$$

se obține imediat:

$$\varepsilon=\frac{V_1}{V_2}=\left(\frac{T_2}{T}\right)^{1/(\gamma-1)}=15{,}6\,. \qquad \text{(R.4.10.2)}$$

(b) Lucrul mecanic cerut este exterior sistemului, asa încât se poate scrie:

$$L^{ext}=-L=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{\gamma-1}=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left(\frac{p_2}{p_1}\frac{V_2}{V_1}-1\right)=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left(\varepsilon^{\gamma-1}-1\right), \qquad \text{(R.4.10.3)}$$

cu valoarea numerică de 250 J.

R.4.11. Lucrul mecanic efectuat de gaz împotriva forţelor de presiune exterioare are expresia

$$L = p^{ext}\Delta V = p_0(V_1 - V_i), \qquad \text{(R.4.11.1)}$$

unde V_1 reprezintă volumul pe care l-ar ocupa gazul în urma destinderii izoterme în mediul ambiant. El se determină din legea Boyle-Mariotte:

$$p_i V_i = p_0 V_1. \qquad \text{(R.4.11.2)}$$

Ţinând cont de cele două relaţii şi de ecuaţia de stare a gazului ideal, se găseşte:

$$L = V_i(p_i - p_0) = V_i\left(\frac{\nu R T_0}{V_i} - p_0\right). \qquad \text{(R.4.11.3)}$$

*R.4.12. Lucrul mecanic efectuat de compresor într-o compresie adiabatică va fi calculat după formula generică

$$L_{ab} = L_{ab}^{\ ext} = \frac{p_b V_b - p_a V_a}{\gamma - 1}, \qquad \text{(R.4.12.1)}$$

obţinută din (4.17), prin inversarea semnului (întrucât este lucru exterior sistemului).

Ţinând cont de legile transformărilor A-B şi C-D (fig. R.4.12), exprimate prin relaţia lui Poisson:

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_i V_i^{\gamma}, \qquad \text{(R.4.12.2)}$$

respectiv

$$p V_i^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}, \qquad \text{(R.4.12.3)}$$

precum şi de legea Boyle-Mariotte:

$$p_1 V_1 = p V_i, \qquad \text{(R.4.12.4)}$$

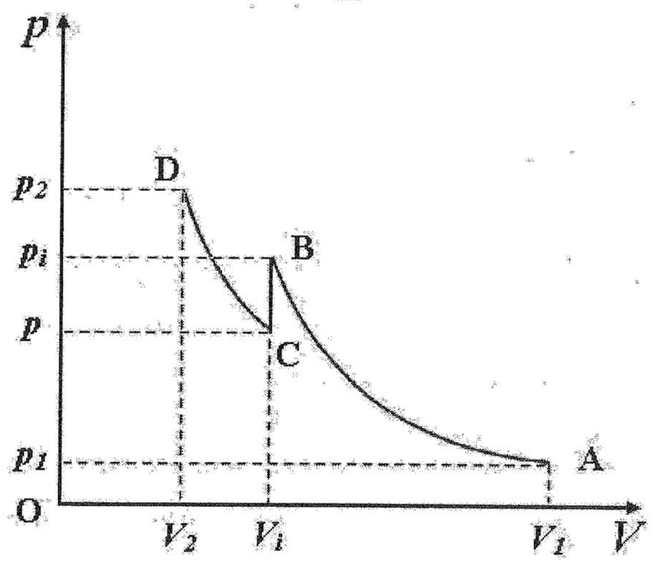


Fig. R.4.12

lucrul mecanic total al compresorului va fi:

$$L = L_{A-B}^{\ ext} + L_{C-D}^{\ ext} = \frac{p_i V_i - p_1 V_1}{\gamma - 1} + \frac{p_2 V_2 - p V_i}{\gamma - 1} =$$
$$= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_i}{V_1}\right)^{1-\gamma} + \left(\frac{V_i}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 2\right] \qquad \text{(R.4.12.5)}$$

Derivând expresia de mai sus în raport cu V_i şi anulând-o, rezultă volumul intermediar pentru care lucrul total este minim:

$$V_i^* = \sqrt{V_1 V_2}, \qquad \text{(R.4.12.6)}$$

iar din (R.4.12.5) se obţine:

$$L_{\min} = \frac{2 p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(1-\gamma)/2} - 1\right]. \qquad \text{(R.4.12.7)}$$

Lucrul compresorului la comprimarea într-o singură treaptă ar fi:

$$L_1 = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right], \qquad \text{(R.4.12.8)}$$

iar legătura dintre cele două mărimi este de forma:

$$L_{\min} = 2L_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)/2} + 1\right]^{-1}. \qquad \text{(R.4.12.9)}$$

Aplicația numerică. În cazul heliului (gaz monoatomic, γ=5/3), se obține L_{min}/L_1=0,42, iar în cazul oxigenului (gaz biatomic, γ=7/5), rezultă L_{min}/L_1=0,62.

*R.4.13. Lucrul mecanic al compresorului într-o compresie adiabatică va fi calculat pe baza relației (R.4.12.1), având în vedere relațiile corespunzătoare pentru transformările A-B şi C-D (fig. R.4.13):

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_i V^{\gamma}, \qquad \text{(R.4.13.1)}$$

respectiv

$$p_i V_i^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}, \qquad \text{(R.4.13.2)}$$

precum şi legea Boyle-Mariotte:

$$p_1 V_1 = p_i V_i. \qquad \text{(R.4.13.3)}$$

În felul acesta, se poate scrie succesiv:

$$L = L_{A-B}^{\ ext} + L_{C-D}^{\ ext} = \frac{p_i V - p_1 V_1}{\gamma - 1} + \frac{p_2 V_2 - p_i V_i}{\gamma - 1} =$$
$$= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} + \left(\frac{p_i}{p_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} - 2\right] \qquad \text{(R.4.13.4)}$$

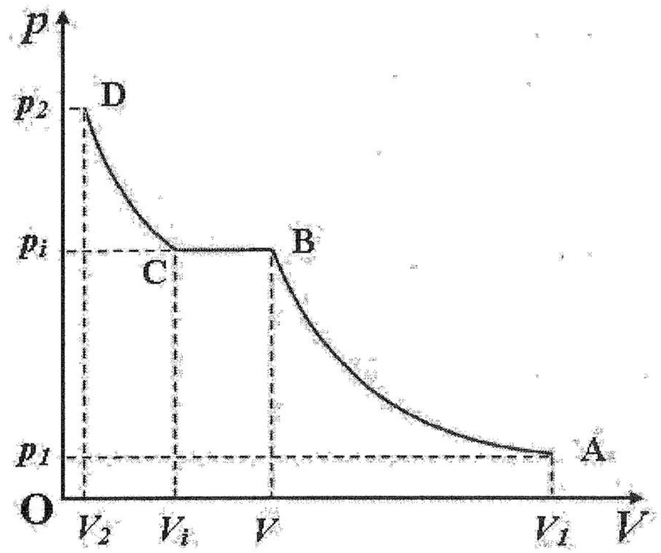


Fig. R.4.13

Punând condiția de minim a lui L, se obține expresia presiunii intermediare

$$p_i^* = \sqrt{p_1 p_2}, \qquad \text{(R.4.13.5)}$$

care asigură minimul lui L:

$$L_{\min} = \frac{2 p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/2\gamma} - 1\right]. \qquad \text{(R.4.13.6)}$$

Lucrul mecanic al compresorului într-o singură treaptă va fi egal cu

$$L_1 = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right], \qquad \text{(R.4.13.7)}$$

relația dintre cele două având forma:

$$L_{\min} = 2L_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/2\gamma} + 1\right]^{-1}. \qquad \text{(R.4.13.8)}$$

Aplicația numerică. Argonul este monoatomic (γ=5/3) și rezultă $L_{min}/L_1 \approx 0{,}52$, în timp ce pentru azot, care este biatomic (γ=7/5) se obține $L_{min}/L_1 = 0{,}64$.

4.3. Coeficienți calorici

R.4.14. Lucrul mecanic efectuat de gaz în cursul destinderii izobare este:

$$L = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = 166 \text{ J}. \qquad \text{(R.4.14.1)}$$

Pe de altă parte, el poate fi exprimat și prin expresia

$$L = \nu R\Delta T = \nu R(T_2 - T_1). \qquad \text{(R.4.14.2)}$$

Din cele două relații se găsește:

$$R = \frac{L}{\nu(T_2 - T_1)} = 8{,}3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot K^{-1}, \qquad \text{(R.4.14.3)}$$

o valoare apropiată de aceea acceptată.

R.4.15. În primul caz procesul fiind izobar, căldura transmisă va fi

$$Q_1 = \nu C_p(T_2 - T_1), \qquad \text{(R.4.15.1)}$$

rezultând căldura molară izobară a gazului:

$$C_p = Q_1/\nu(T_2 - T_1) = 29{,}1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \qquad \text{(R.4.15.2)}$$

În al doilea caz avem un proces izocor, așa încât se poate scrie

$$Q_2 = \nu C_V(T_2 - T_1), \qquad \text{(R.4.15.3)}$$

obținându-se căldura molară izocoră:

$$C_V = Q_2/\nu(T_2 - T_1) = 20{,}8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \qquad \text{(R.4.15.4)}$$

Diferența între (R.4.15.2) și (R.4.15.4) conduce la răspunsul $C_p - C_V = 8{,}3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Am obținut aceeași valoare ca în problema precedentă, apropiată de aceea acceptată, de 8,314 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

R.4.16. În regim staționar, lucrul mecanic schimbat de gaz cu mediul exterior într-un interval de timp dat (τ) este egal cu

$$L = p_2V_2 - p_1V_1 = \nu R(T_2 - T_1), \qquad \text{(R.4.16.1)}$$

unde V_1 și V_2 reprezintă volumul de gaz care intră, respectiv iese din serpentină în intervalul de timp considerat.

Variația corespunzătoare a energiei interne a gazului este dată de relația:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \nu C_V(T_2 - T_1), \qquad \text{(R.4.16.2)}$$

în care ν reprezintă numărul de moli de gaz care intră (iese) în serpentină în timpul τ. Însumând membru cu membru cele două relații și ținând cont de relația Robert-Mayer, se obține căldura schimbată de gazul de studiat cu mediul exterior:

$$Q = \Delta U + L = \nu C_V(T_2 - T_1) + \nu R(T_2 - T_1) = \nu C_p(T_2 - T_1). \qquad \text{(R.4.16.3)}$$

Comparând ultima relație cu $Q = \nu C(T_2 - T_1)$, rezultă imediat C=C_p. Așadar, prin metoda descrisă se măsoară căldura molară izobară a gazului.

R.4.17. Plecând de la relația (R.4.1.4),

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \text{(R.4.17.1)}$$

şi având în vedere definiția coeficientului de dilatare, α, şi a densității, ρ, se poate scrie,:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = \frac{\rho}{\alpha}(c_p - c_V). \qquad \text{(R.4.17.2)}$$

Efectuând calculele cu valorile numerice din problema 4.3, se găseşte:

$$apă: \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \approx -3{,}3\times 10^2 \text{ atm},$$

$$mercur: \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \approx 1{,}3\times 10^4 \text{ atm}.$$

Prin urmare, în condiții obişnuite, valoarea mărimii $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ este cu 2-4 ordine de mărime superioară presiunii atmosferice. De aici rezultă că pentru corpurile lichide şi solide, diferența valorilor c_p şi c_V este condiționată, în principal, de lucrul mecanic necesar pentru variația energiei interne a corpului la destinderea sau comprimarea sa, la presiune constantă. Lucrul mecani efectuat împotriva presiunii exterioare este, în aceste cazuri, neglijabil. Dimpotrivă, în cazul gazelor, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ are valoare neglijabilă în raport cu aceea a presiunii exterioare (p) şi diferența dintre c_p şi c_V este condiționată aproape exclusiv de lucrul mecanic împotriva presiunii exterioare constante.

4.4. Transformări de stare ale gazului ideal

R.4.18. Conform cu cerințele problemei, se poate scrie consecutiv:

$$Q = \Delta U = \Delta(\nu C_V T) = C_V \Delta(\nu T), \qquad \text{(R.4.18.1)}$$

unde Q reprezintă căldura transmisă aerului din cameră, egală cu energia minimă consumată de încălzitor.

Din ecuația de stare a gazului ideal Clapeyron-Mendeleev, $pV=\nu RT$, rezultă imediat:

$$\nu T = \frac{pV}{R} = \text{ const.} \qquad \text{(R.4.18.2)}$$

Prin urmare, se poate scrie:

$$Q = \Delta U = 0. \qquad \text{(R.4.18.3)}$$

Aşadar, chiar dacă aerul din cameră se încălzeşte, presiunea rămânând constantă, numărul de moli scade (o mică cantitate de aer părăseşte camera, care *comunică cu aerul exterior*), astfel încât produsul νT să rămână constant şi, odată cu el, energia internă a aerului din încăpere.

R.4.19. Notând cu L^{ext}, L şi L^{atm} respectiv lucrul mecanic exterior total, lucrul mecanic cerut în enunț şi lucrul mecanic efectuat de forțele presiunii atmosferice, se poate scrie:

$$L^{ext} = L + L^{atm} \text{ sau } L = L^{ext} - L^{atm}. \qquad \text{(R.4.19.1)}$$

Pe de altă parte, între lucrul exterior şi cel efectuat de gaz:

$$L^{gaz} = \nu RT \ln\frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln\frac{p_1}{p_2}, \qquad \text{(R.4.19.2)}$$

există relația $L^{ext} = -L^{gaz}$, de unde rezultă:

$$L^{ext} = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad \text{(R.4.19.3)}$$

Lucrul mecanic efectuat de aerul atmosferic exterior se calculează scriind succesiv:

$$L^{atm} = p_1(V_1 - V_2) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right). \qquad \text{(R.4.19.4)}$$

Substituind rezultatele intermediare în (R.4.19.1), se găseşte:

$$L = p_1 V_1 \left(\ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{p_1}{p_2} - 1\right) = 100 \text{ J}. \qquad \text{(R.4.19.5)}$$

În virtutea principiului I al termodinamicii, ţinând seama că variaţia energiei interne a gazului este nulă (procesul este izoterm), avem:

$$Q = L^{gaz} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = -p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = -350 \text{ J}. \qquad \text{(R.4.19.6)}$$

R.4.20. (a) În primul caz transformarea este cvasistatică, aşa încât se poate scrie legea transformării adiabatice a gazului ideal în coordonate (T, p):

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \qquad \text{(R.4.20.1)}$$

din care se obţine:

$$T_2^{cvas} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1. \qquad \text{(R.4.20.2)}$$

(b) În acest caz transformarea nefiind cvasistatică, nu se poate aplica legea (R.4.20.1), în schimb putem profita de valabilitatea principiului I al termodinamicii. Expresia acestuia are forma:

$$L^{ext} = \Delta U \text{ sau } p_2(V_1 - V_2) = \nu C_V (T_2 - T_1). \qquad \text{(R.4.20.3)}$$

Făcând apel în relaţia de mai sus la ecuaţia de stare a gazului ideal, precum şi la expresia căldurii molare izocore, $C_V = R/(\gamma - 1)$, se obţine:

$$T_2 = \left(\frac{1}{\gamma} + \frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{p_2}{p_1}\right) T_1 = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{p_2 - p_1}{p_1}\right) T_1. \qquad \text{(R.4.20.4)}$$

Se observă că, având o comprimare ($p_2 > p_1$), rezultă $T_2 < T_2^{cvas}$, adică la comprimarea bruscă, creşterea temperaturii este mai mică decât în cazul procesului cvasistatic.

Este instructiv să discutăm şi ce se întâmplă la destindere ($p_2 < p_1$). În acest caz, se obţine $T_2 > T_2^{cvas}$, adică micşorarea temperaturii la destinderea bruscă adiabatică este mai mică decât în cazul procesului cvasistatic. Generalizând, putem afirma că *variaţia temperaturii gazului în procesul adiabatic rapid (ireversibil) este mai mică în comparaţie cu aceea din procesul cvasistatic (reversibil)*.

R.4.21. (a) Legea transformării adiabatice se scrie în forma:

$$T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \qquad \text{(R.4.21.1)}$$

de unde rezultă, ţinând cont de (R.4.19.1):

$$T_3^{cvas} = T_2^{cvas} \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1. \qquad \text{(R.4.21.2)}$$

Aşadar, gazul revine la temperatura iniţială, dar şi la volumul iniţial (se verifică imediat prin ecuaţia de stare a gazului ideal), adică la starea iniţială. În cazul de faţă, transformarea generală este cvasistatică şi

reversibilă, sistemul trecând prin aceleaşi stări de echilibru ca în transformarea directă 1-2.

(b) Expresia principiului I al termodinamicii se scrie în modul următor:

$$p_1(V_3 - V_2) + \nu C_V (T_3 - T_2) = 0. \qquad \text{(R.4.21.3)}$$

Din ultima relație se obține (în același mod ca în problema precedentă):

$$T_3 = T_2 \left(\frac{1}{\gamma} + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{p_2}{p_1} \right). \qquad \text{(R.4.21.4)}$$

Înlocuind mai sus expresia (R.4.20.4), rezultă:

$$T_3 = T_1 \left[1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma^2} \frac{(p_2 - p_1)^2}{p_1 p_2} \right] = T_1 \left[1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma^2} \frac{(\Delta p)^2}{p_1 (p_1 + \Delta p)} \right]. \qquad \text{(R.4.21.5)}$$

Aşadar temperatura (şi odată cu ea şi volumul) gazului creşte în procesul de față, care este necvasistatic (ireversibil).

În cazul particular $\Delta p << p_1$, din ultima relație rezultă $T_3 \simeq T_1$. Prin urmare, la o mică variație de presiune, sistemul revine practic la starea inițială, indiferent dacă transformarea este cvasistatică sau nu.

R.4.22. *Metoda I*

Vom trece la variabilele (T, V), eliminând volumul din ecuația transformării şi ecuația de stare a gazului ideal, $pV = \nu RT$.

În cazul (a) ecuația transformării devine

$$T \cdot V = const, \qquad \text{(R.4.22.1)}$$

de unde se vede că dacă V creşte, atunci T scade, prin urmare gazul se răceşte în cursul destinderii.

În cazul al doilea (b) legea transformării se poate scrie sub forma:

$$\frac{T}{\sqrt{V}} = const. \qquad \text{(R.4.22.2)}$$

Prin urmare, la creşterea lui V, T va creşte; are loc o încălzire a gazului.

În cazul (c), legea procesului este de forma

$$\frac{T}{V^2} = const, \qquad \text{(R.4.22.3)}$$

de unde rezultă o încălzire a gazului în cursul destinderii sale.

În ceea ce priveşte căldura molară, mai întâi vom deduce o expresie generală a sa. Scriind expresia diferențială a primului principiu al termodinamicii sub forma

$$\nu C dT = \nu C_V dT + p dV, \qquad \text{(R.4.22.4)}$$

se obține imediat

$$C = C_V + \frac{p}{\nu} \frac{dV}{dT}. \qquad \text{(R.4.22.5)}$$

Diferențiind relațiile (R.4.22.1)-(R.4.22.3), se scot expresiile pentru dV/dT, care se înlocuiesc în (R.4.22.5) şi, ținând cont de ecuația de stare Clapeyron-Mendeleev, rezultă pentru cele trei cazuri, respectiv $C = C_V - R$, $C = C_p + R$ şi $C = C_V + R/2$.

Metoda a II-a

Observăm că legile transformărilor respective sunt de forma

$$pV^n = const\,, \qquad \text{(R.4.22.6)}$$

unde n (indicele politropei) ia respectiv valorile 2, 1/2 şi (-1). Trecând la variabilele (T, V), legea transformării devine:

$$TV^{n-1} = const\,. \qquad \text{(R.4.22.7)}$$

Diferențiind ultima relație, se obține:

$$dT = \frac{T}{V}(1-n)dV\,. \qquad \text{(R.4.22.8)}$$

După cum reiese din relația de mai sus, semnul lui dT este determinat de semnul expresiei din paranteză (1-n). Întrucât în cazul (a) avem n>1, rezultă $dT < 0$ (gazul se răceşte); în cazurile (b) şi (c) avem n<1, rezultând $dT > 0$ (gazul se încălzeşte).

În ceea ce priveşte căldura molară, din relația de definiție a indicelui politropic

$$n = \frac{C-C_p}{C-C_V} = 1 - \frac{R}{C-C_V}\,, \qquad \text{(R.4.22.9)}$$

rezultă imediat expresia:

$$C = C_V + \frac{R}{1-n}\,, \qquad \text{(R.4.22.10)}$$

care permite determinarea lui C în funcție de valoarea lui n. Substituind pe rând pe n din cele trei cazuri, se obțin respectiv valorile $C = C_V - R$, $C = C_p + R$ şi $C = C_V + R/2$. Am obținut, evident, aceleaşi rezultate ca în prima metodă.

R.4.23. Plecând de la relația (R.4.22.10), căldura molară se poate scrie sub forma

$$C = C_V + \frac{R}{1-n} = \frac{nC_V - C_p}{n-1} = C_V\frac{n-\gamma}{n-1}\,, \qquad \text{(R.4.23.1)}$$

în care $\gamma = C_p / C_V$ este exponentul adiabatic. Din expresia obținută se vede că pentru $1 < n < \gamma$ rezultă C<0, iar pentru $n > \gamma$ rezultă C>0.

R.4.24. La încălzirea izocoră, căldura transmisă gazului ideal este

$$Q = \nu C_V(T_1 - T_0) = \frac{C_V}{R}V_0(p_1 - p_0)\,, \qquad \text{(R.4.24.1)}$$

având în vedere şi ecuația de stare a gazului ideal.

În cazul încălzirii izobare, se poate scrie:

$$Q = \nu C_p(T_2 - T_0) = \frac{C_p}{R}p_0(V_2 - V_0)\,. \qquad \text{(R.4.24.2)}$$

Egalând membrii drept ai celor două relații, se găseşte:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{(p_1 - p_0)V_0}{p_0(V_2 - V_0)}\,. \qquad \text{(R.4.24.3)}$$

*R.4.25. Producând o mică deplasare, x, a coloanei de mercur din poziția de echilibru, ia naştere o forță de revenire de tip elastic, egală cu

$$F = 2\rho gS \cdot x = k \cdot x\,, \qquad \text{(R.4.25.1)}$$

unde $k = 2\rho gS$ este constanta elastică corespunzătoare. În aceste condiții, coloana de mercur va efectua mici oscilații sincrone, având perioada

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}}\,, \qquad \text{(R.4.25.2)}$$

cu *l*-lungimea coloanei dintr-o ramură, la echilibru.

În cazul al doilea, se procedează în mod analog, ținând cont de legea transformării adiabatice, $pV^{\gamma} = const$, pentru fiecare din gazele din cele două baloane. De asemenea, se utilizează aproximațiile

$$\left(\frac{V}{V \pm S \cdot x}\right)^{\gamma} = \left(\frac{1}{1 \pm Sx/V}\right)^{\gamma} \simeq \left(1 \mp \frac{S}{V}x\right)^{\gamma} \simeq 1 \mp \frac{\gamma S}{V}x \text{ ,(R.4.25.3)}$$

obținându-se constanta elastică de forma $k' = 2\rho gS(1+\gamma hS/V)$. Noua perioadă rezultată va fi

$$T' = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k'}} = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}\cdot\frac{1}{1+\gamma hS/V}}, \qquad \text{(R.4.25.4)}$$

Eliminând pe *l/g* din expresiile peltru *T* şi *T'*, rezultă:

$$\gamma = \frac{V}{hS}\left(\frac{T^2}{T'^2} - 1\right). \qquad \text{(R.4.25.5)}$$

R.4.26. Condiția de echilibru a pistonului în starea inițială are forma:

$$p_0 S + Mg = pS, \qquad \text{(R.4.26.1)}$$

unde *p* reprezintă presiunea gazului. Deplasând pistonul din poziția de echilibru pe distanța $x << l_0$, ia naştere o forță de revenire

$$F = (p - p')S, \qquad \text{(R.4.26.2)}$$

p' fiind noua presiune a gazului. Aplicând ecuația transformării adiabatice, se obține succesiv:

$$p' = p\left(\frac{1}{1+x/l_0}\right)^{\gamma} \simeq p\left(1-\frac{x}{l_0}\right)^{\gamma} \simeq p\left(1-\gamma\frac{x}{l_0}\right). \qquad \text{(R.4.26.3)}$$

Substituind ultima expresie în (R.4.26.2), rezultă:

$$F = \gamma\frac{pS}{l_0}x = k \cdot x. \qquad \text{(R.4.26.4)}$$

Prin urmare forța de revenire este de tip elastic, cu o constantă elastică

$$k = \frac{\gamma}{l_0}pS = \frac{\gamma}{l_0}(p_0 S + Mg). \qquad \text{(R.4.26.5)}$$

Acum se poate determina perioada oscilațiilor izocrone ale pistonului:

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{M}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{1}{\gamma}\cdot\frac{Ml_0}{p_0 S + Mg}}. \qquad \text{(R.4.26.6)}$$

Din ultima relație rezultă expresia exponentului adiabatic:

$$\gamma = \frac{4\pi^2}{\tau^2}\cdot\frac{Ml_0}{p_0 S + Mg}. \qquad \text{(R.4.26.7)}$$

*R.4.27. Deplasând pistonul înspre balonul V_1 pe distanța mică *x*, forța de revenire care ia naştere este

$$F = (p_1 - p_2)S, \qquad \text{(R.4.27.1)}$$

unde p_1 şi p_2 reprezintă presiunile din cele două baloane, V_1, respectiv V_2.

Din ecuația transformării adiabatice se obține pentru gazul din balonul V_1 expresia presiunii de forma:

$$p_1 \simeq p_0\left(1+\gamma_1\frac{S\cdot x}{V_1}\right). \qquad \text{(R.4.27.2)}$$

În mod analog, pentru gazul al doilea se găseşte:

$$p_2 \simeq p_0\left(1-\gamma_2\frac{S\cdot x}{V_2}\right). \qquad \text{(R.4.27.3)}$$

Ultimele două relații au fost obținute utilizând formulele de aproximare

$$\frac{1}{1\pm z}\simeq 1\mp z \text{ şi } (1\pm z)^n \simeq 1\pm n\cdot z, \text{ pentru } z<<1, \qquad \text{(R.4.27.4)}$$

cu $z = S\cdot x/V_{1,2}$.

Substituind expresiile (R.4.27.2) şi (R.4.27.3) în (R.4.27.1), rezultă:

$$F = p_0 S^2\left(\frac{\gamma_1}{V_1}+\frac{\gamma_2}{V_2}\right)\cdot x. \qquad \text{(R.4.27.5)}$$

Forța de revenire fiind de tip elastic, punând $F = k\cdot x$, se obține constanta elastică de forma:

$$k = p_0 S^2\left(\frac{\gamma_1}{V_1}+\frac{\gamma_2}{V_2}\right). \qquad \text{(R.4.27.6)}$$

Pistonul va efectua mici oscilații cu perioada

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{M}{k}} = \frac{2\pi}{S}\sqrt{\frac{M}{p_0(\gamma_1/V_1+\gamma_2/V_2)}}. \qquad \text{(R.4.27.7)}$$

Din ultima relație se obține expresia exponentului adiabatic pentru gazul al doilea:

$$\gamma_2 = \frac{V_2}{V_1}\left(\frac{4\pi^2 M}{\tau^2 S^2 V_1 p_0}-\gamma_1\right). \qquad \text{(R.4.27.8)}$$

R.4.28. Viteza sunetului într-un fluid se determină cu formula generală

$$\mathrm{v} = \sqrt{\frac{K_{ad}}{\rho}}, \qquad \text{(R.4.28.1)}$$

unde $K_{ad} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ este modulul de compresibilitate adiabatic, iar ρ-densitatea fluidului.

Considerând aerul gaz ideal, diferențiind ecuația transformării adiabatice, $pV^\gamma = const$, se obține pentru K_{ad} expresia

$$K_{ad} = \gamma\cdot p_0. \qquad \text{(R.4.28.2)}$$

Din cele două ecuații rezultă imediat

$$\mathrm{v} = \sqrt{\gamma\frac{p_0}{\rho_0}}. \qquad \text{(R.4.28.3)}$$

Din ultima relație se obține

$$\gamma = \frac{\rho_0 \mathrm{v}^2}{p_0}, \qquad \text{(R.4.28.4)}$$

cu valoarea numerică γ=1,41.

R.4.29. Lucrul mecanic efectuat împotriva forrțelor exterioare de presiune este

$$L = p_0\Delta V = 253 \text{ kJ}. \qquad \text{(R.4.29.1)}$$

Căldura absorbită de apă în cursul acestui proces (transformare de fază) este

$$Q = m\lambda_v = 3{,}39 \text{ MJ}, \qquad \text{(R.4.29.2)}$$

cu $m=\rho_a\cdot V_a$=1,5 kg-masa apei lichide care este transformată în vapori.

Pe baza primului principiu al termodinamicii, rezultă variația energiei interne:

$$\Delta U = Q - L = 3{,}14 \text{ MJ}. \qquad \text{(R.4.29.3)}$$

Variația energiei interne în procesul de vaporizare conține numai creşterea energiei potențiale de interacție a moleculelor (variația energiei cinetice medii fiind nulă la temperatură constantă); ea este egală cu lucrul mecanic necesar pentru a separa moleculele de apă în timpul tranziției de fază.

R.4.30. (a) Masa apei vaporizate este $m=\rho_a \cdot V_a=5\times10^{-2}$ kg, aşa încât căldura absorbită de aceasta va fi

$$Q = m\lambda_v = 113 \text{ kJ}. \qquad \text{(R.4.30.1)}$$

(b) Lucrul mecanic cerut se determină din relația:

$$L = p_0 \Delta V = p_0 (V_v - V_a) = 8{,}4 \text{ kJ}. \qquad \text{(R.4.30.2)}$$

(c) Pentru variația energiei interne rezultă

$$\Delta U = Q - L = 104{,}6 \text{ kJ}. \qquad \text{(R.4.30.3)}$$

R.4.31. Căldura primită de apă de la ceainic în timpul τ,

$$Q = \eta P \tau, \qquad \text{(R.4.31.1)}$$

serveşte la fierberea unei cantități de apă cu masa m:

$$Q = m\lambda. \qquad \text{(R.4.31.2)}$$

Pe de altă parte, masa vaporilor care ies din cioc cu citeza v în timpul τ poate fi scrisă şi ca

$$m = \rho S \mathrm{v} \tau = \frac{H\mu}{RT} \frac{\pi D^2}{4} \mathrm{v} \tau, \qquad \text{(R.4.31.3)}$$

unde $\rho = H\mu / RT$ este densitatea vaporilor (considerați gaz ideal) la presiunea H şi temperatura T=373 K, iar $S = \pi D^2 / 4$ reprezintă aria secțiunii transversale a ciocului. Rezolvând sistemul de ecuații de mai sus, rezultă uşor:

$$\mathrm{v} = \frac{4\eta P \cdot RT}{\mu H \pi D^2 \lambda} \simeq 7{,}7 \text{ m/s}. \qquad \text{(R.4.31.4)}$$

4.5. Stabilitatea atmosferei

*R.4.32. Fie T, p şi ρ parametrii de stare ai aerului, considerat uscat. La echilibru mecanic, aceştia depind numai de înălțimea z față de suprafața Pământului şi între ei există relația

$$p = \frac{R\rho T}{\mu} = \rho R_a T, \qquad \text{(R.4.32.1)}$$

în care $R_a = R/\mu \simeq 287$ J/kg·K reprezintă *constanta specifică a gazelor* pentru aer. Logaritmând şi diferențiind relația de mai sus, se obține:

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T}, \qquad \text{(R.4.32.2)}$$

R_a fiind o constantă (nu depinde de z). Relația de mai sus exprimă legătura dintre variațiile presiunii (dp), temperaturii (dT) şi densității ($d\rho$) aerului când înălțimea z variază cu dz. Cu ajutorul relației (R.4.32.2), densitatea de echilibru la înălțimea $(z+dz)$ se poate scrie ca

$$\rho(z+dz) \cong \rho(z) + d\rho = \rho + \rho\frac{dp}{p} - \rho\frac{dT}{T}. \qquad \text{(R.4.32.3)}$$

Atmosfera fiind considerată în echilibru mecanic (hidrostatic), variația elementară a presiunii este dată de ecuația fundamentală a hidrostaticii:

$$dp = -\rho g dz\,. \qquad \text{(R.4.32.4)}$$

Să considerăm acum o cantitate foarte mică de aer (o putem denumi „*particulă de aer*"-cu masa de o unitate) aflată la nivelul z, care, în urma unei excitații aleatoare, suferă o deplasare la nivelul (z+dz). Parametrilor săi de stare le vom asocia indicele „*". Presiunea în interiorul particulei de aer (p^*) în mişcare va fi egală cu presiunea aerului exterior (p) şi, în consecință, densitatea ei ρ^* trebuie să se modifice cu $d\rho^*$. Mişcarea particulei poate fi considerată adiabatică (conductivitatea termică a aerului fiind mică), aşa încât legea transformării adiabatice se poate scrie sub forma simplă

$$p = const \cdot \rho^{*\gamma}\,. \qquad \text{(R.4.32.5)}$$

De aici rezultă (prin logaritmare şi diferențiere) legătura dintre variația densității ($d\rho^*$) particulei de aer şi variația presiunii (dp):

$$\frac{d\rho^*}{\rho^*} = \frac{1}{\gamma}\frac{dp}{p}. \qquad \text{(R.4.32.6)}$$

Ținând cont de ultima relație, densitatea particulei de aer uscat deplasate la nivelul (z+dz) se poate scrie ca

$$\rho^*(z+dz) \cong \rho(z) + d\rho^* = \rho + \frac{\rho}{\gamma}\frac{dp}{p}, \qquad \text{(R.4.32.7)}$$

cu $\rho^*(z) = \rho(z)$.

Să admitem, pentru fixarea ideilor, că particula ascensionează, dz>0. Dacă densitatea particulei devine mai mare decât a aerului înconjurător, $\rho^*(z+dz) > \rho(z+dz)$, atunci particula de aer, fiind mai grea decât aerul exterior, tinde să coboare, revenind în poziția inițială de echilibru. Prin urmare, echilibrul va fi stabil. Dacă însă densitatea particulei devine mai mică decât a aerului exterior, $\rho^*(z+dz) < \rho(z+dz)$, atunci particula tinde să urce, îndepărtându-se de poziția de echilibru şi echilibrul va fi instabil. Aşadar, cu ajutorul relațiilor (R.4.32.7) şi (R.4.32.3), condiția de stabilitate (pentru dz>0) se poate scrie în forma:

$$\frac{\rho}{\gamma}\frac{dp}{p} \geq \rho\frac{dp}{p} - \rho\frac{dT}{T}. \qquad \text{(R.4.32.8)}$$

Eliminând pe dp între (R.4.32.7) şi (R.4.32.3), se obține:

$$\frac{dT}{dz} \geq -g\frac{\gamma-1}{\gamma}\cdot\frac{\rho T}{p} = -\frac{g}{c_p}, \qquad \text{(R.4.32.9)}$$

unde $c_p = \gamma R/\mu(\gamma-1)$ reprezintă căldura specifică izobară a aerului, care are exponentul adiabatic γ. Considerând aerul (μ≈28,9×10^{-3} kg/mol) gaz ideal biatomic (γ=7/5 şi c_p=7R/2μ), rezultă

$$\frac{dT}{dz} \geq -0{,}98 \text{ K/100 m} \simeq -1 \text{ K/100 m}.$$

Semnul de egalitate din (R.4.32.9) corespunde echilibrului indiferent; în acest caz, variația verticală a temperaturii aerului este descrisă de gradientul $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{g}{c_p} \simeq -1$ K/100 m, care, luat cu semnul „minus", poartă numele de *gradient adiabatic uscat*; lui îi corespunde aşa-numita *stratificație adiabatică* a atmosferei.

În conformitate cu rezultatul (R.4.32.9), dacă temperatura aerului creşte cu înălţimea (cazul *inversiunilor termice*), atunci atmosfera este stabilă din punct de vedere mecanic. Dar echilibrul stabil este posibil şi atunci când temperatura aerului se micşorează, însă această micşorare nu poate depăşi aproximativ un grad pe fiecare sută de metri înălţime.

*R.4.33. Trecând la coordonate (T, p), legea de variaţie a parametrilor de stare în atmosfera adiabatică poate fi pusă sub forma:

$$T \cdot p^{(1-\gamma)/\gamma} = const \text{ sau } T_0 \cdot p_0{}^{(1-\gamma)/\gamma} = T \cdot p^{(1-\gamma)/\gamma}, \qquad \text{(R.4.33.1)}$$

de unde rezultă

$$T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}. \qquad \text{(R.4.33.2)}$$

Derivând ultima relaţie în raport cu înălţimea z şi ţinând cont de formula fundamentală a echilibrului hidrostatic

$$\frac{dp}{dz} = -g\rho(z), \qquad \text{(R.4.33.3)}$$

se obţine:

$$\frac{dT}{dz} = g\frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{\rho_0 T_0}{p_0}. \qquad \text{(R.4.33.4)}$$

Aerul fiind considerat gaz ideal, din ecuaţia de stare rezultă imediat

$$\frac{\rho_0 T_0}{p_0} = \frac{\mu}{R}. \qquad \text{(R.4.33.5)}$$

Ţinând cont de ultima expresie, (R.4.33.4) conduce la

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{(\gamma-1)\mu g}{\gamma R} = -\frac{g}{c_p}, \qquad \text{(R.4.33.6)}$$

unde γ este exponentul adiabatic, iar c_p-căldura specifică la presiune constantă. Mărimea (dT/dz) fiind constantă (pe distanţe mici în comparaţie cu raza planetei, g poate fi considerat cu foarte bună precizie constant), prin integrarea lui (R.4.33.6) rezultă legea de variaţie a temperaturii cu altitudinea în atmosfera adiabatică:

$$T_z = T_{z=0} - \frac{g}{c_p} z, \qquad \text{(R.4.33.7)}$$

unde T_z şi $T_{z=0}$ semnifică respectiv temperatura la nivelul z şi la suprafaţa planetei (z=0). Aşadar, în atmosfera adiabatică, gradientul vertical de temperatură este constant, iar temperatura descreşte liniar cu înălţimea.

Pentru cazul atmosferei Pământului, substituind în relaţia (R.4.33.6) valorile numerice γ=1,41, $\mu \approx 28\times10^{-3}$ kg/mol, se găseşte valoarea $(dT/dz)_{ad} \simeq 0{,}98$ K/100 m $\simeq 1$ K/100 m.

*R.4.34. Pentru a deduce condiţiile de stabilitate a atmosferei, să presupunem că două elemente de aer cu masa de o unitate fiecare (particule de aer), aflate la o diferenţă de nivel dz, îşi schimbă locurile reciproc. Dacă acest schimb duce la micşorarea energiei sistemului, atunci el va fi avantajos, iar distribuţia iniţială va fi instabilă. Dimpotrivă, dacă energia sistemului în ansambu se măreşte, atunci distribuţia iniţială va fi stabilă.

Trecând la calcularea energiei, vom remarca, mai întâi, că energia potenţială gravitaţională nu se modifică în urma schimbului reciproc de locuri între cele două particule de aer. La schimbul de locuri imaginat, sistemul celor două particule efectuează un lucru mecanic egal cu pdV, unde dV reprezintă diferenţa volumelor celor două particule de gaz. Acest lucru

mecanic duce la variația energiei gazului exterior. În plus, din cauza diferenței de temperatură, variază şi energia internă (U) a sistemului celor două particule de aer, cu dU. Prin urmare, variația totală de energie este egală cu ($dU + pdV$).

Prin urmare, condiția de stabilitate a atmosferei se poate scrie în forma:

$$\frac{dU}{dz} + p\frac{dV}{dz} > 0, \qquad \text{(R.4.34.1)}$$

sau, având în vedere expresia variației energiei interne:

$$dU = \nu C_V dT = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} = \frac{pdV}{\gamma - 1} + \frac{Vdp}{\gamma - 1}, \qquad \text{(R.4.34.2)}$$

$$\frac{V}{\gamma - 1}\frac{dp}{dz} + \frac{\gamma p}{\gamma - 1}\frac{dV}{dz} > 0. \qquad \text{(R.4.34.3)}$$

Utilizând ecuația de stare a gazului ideal sub forma $V = RT/\mu p$, se poate scrie:

$$p\frac{dV}{dz} = \frac{R}{\mu}\frac{dT}{dz} - V\frac{dp}{dz}. \qquad \text{(R.4.34.4)}$$

Înlocuind expresia (R.4.34.4) în (R.4.34.3) şi având în vedere condiția de echilibru hidrostatic $dp(z) = -g\rho(z)dz$, rezultă:

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{R}{\mu}\frac{dT}{dz} + g\rho V > 0. \qquad \text{(R.4.34.5)}$$

De aici se obține, cu $\rho V = m = 1$, condiția de stabilitate a atmosferei în raport cu convecția:

$$\frac{dT}{dz} > -\frac{\mu g(\gamma - 1)}{\gamma R} = -\frac{g}{c_p} = \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}, \qquad \text{(R.4.34.6)}$$

în care c_p este căldura specifică izobară a aerului. Aşadar, dacă gradientul vertical de temperatură este mai mare decât cel al atmosferei adiabatice, atmosfera este stabilă. Şi invers, dacă rata de variație a temperaturii cu înălțimea este mai mică decât valoarea corespunzătoare atmosferei aiabatice, atunci atmosfera este instabilă.

Facem observația că fizica atmosferei (meteorologia), operează cu gradientul de temperatură definit ca opusul gradientului uzual, $\Gamma = -(dT/dz)$, aşa încât condiția de stabilitate se scrie în forma $\Gamma < \Gamma_{ad} = g/c_p \approx 1$ K/100 m.

Atmosfera se poate afla în echilibru mecanic (lipsa mişcărilor macroscopice de aer), respectând condiția $dp(z) = -g\rho(z)dz$, fără a fi însă şi în echilibru termic. Dacă condiția de stabilitate (pe care am dedus-o mai sus) nu este îndeplinită, atunci în atmosferă iau naştere curenți care tind să amestece msele de aer şi să egalizeze temperatura, adică apare *convecția*. Prin urmare, determinarea condițiilor de stabilitate este de o mare importanță pentru echilibrul atmosferei.

CAPITOLUL 5
AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII
-REZOLVĂRI-

5.1. Relații termodinamice, identități

R.5.1. Considerând $S = S(T, p)$, se poate scrie:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0. \qquad \text{(R.5.1.1)}$$

Ținând cont de relația

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \qquad \text{(R.5.1.2)}$$

cu C_p-capacitatea calorică izobară, şi de ecuația Maxwell (5.15.2),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \text{(R.5.1.3)}$$

relația (R.5.1.1) ia forma:

$$\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = 0. \qquad \text{(R.5.1.4)}$$

Din ultima relație rezultă:

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(R.5.1.5)}$$

şi prin integrare se obține:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \qquad \text{(R.5.1.6)}$$

R.5.2. (a) Înlocuind în relația (R.5.1.6) definiția coeficientului de dilatare volumic, $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ şi expresia capacității calorice $C = C_p = \rho V \cdot c$, rezultă prin integrare:

$$\Delta T = \frac{\alpha T}{\rho \cdot c} \Delta p. \qquad \text{(R.5.2.1)}$$

Substituind în relația mai sus $\Delta p = -\frac{F}{\pi r^2}$ şi $\beta \simeq \alpha$, se găseşte, în final:

$$\Delta T = -\frac{\beta F}{\rho \cdot c \cdot \pi r^2} T, \qquad \text{(R.5.2.2)}$$

cu valoarea numerică $\Delta T = -0{,}95$ K.

(b) Aplicând relația (R.5.2.1) în cazul apei, cu $\Delta p = -p$, se obține $\Delta T = 0{,}038$ K.

(c) Procedând la fel în cazul mercurului, se găseşte: $\Delta T = -0{,}26$ K.

5.2. Maşini termice

R.5.3. Scriind inegalitatea lui Clausius sub forma

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \le 0 \qquad \text{(R.5.3.1)}$$

şi punând $T_1 \to T_{max}$ şi $T_2 \to T_{min}$, rezultă succesiv:

$$\frac{Q_1}{T_{max}} + \frac{Q_2}{T_{min}} \le 0 \text{ sau } \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \le \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}. \qquad \text{(R.5.3.2)}$$

Ultima relație, care se mai poate scrie ca

$$\varepsilon \le 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}, \qquad \text{(R.5.3.3)}$$

răspunde cerințelor din enunț.

R.5.4. Vom utiliza egalitatea lui Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \qquad \text{(R.5.4.1)}$$

care se explicitează în cazul de față ca

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} C_V \frac{dT}{T} + \int_{T_3}^{T_4} C_p \frac{dT}{T} + \int_{T_4}^{T_1} C_V \frac{dT}{T} = 0, \qquad \text{(R.5.4.2)}$$

sau

$$(C_p - C_V) \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0. \qquad \text{(R.5.4.3)}$$

Având în vedere valorile diferite ale capacităților calorice, $C_p - C_V \neq 0$, din ultima relație se obține $\ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0$ sau $\frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 1$, de unde rezultă egalitatea de demonstrat:

$$T_1 T_3 = T_2 T_4. \qquad \text{(R.5.4.4)}$$

*R.5.5. Lucrul mecanic produs de maşina termică este maxim atunci când aceasta funcționează după o sucesiune de cicluri Carnot infinitezimale. Pentru un astfel de ciclu elementar se poate scrie egalitatea lui Clausius în forma

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \qquad \text{(R.5.5.1)}$$

unde $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$ şi $\delta Q_2 = -C_2 dT_2$ reprezintă căldurile elementare schimbate cu cele două surse, iar T_1 şi T_2-temperaturile celor două corpuri.

Substituind expresiile căldurilor elementare în prima relație, rezultă:

$$C_1 \int_{T_{10}}^{T} \frac{dT_1}{T_1} + C_1 \int_{T_{20}}^{T} \frac{dT_2}{T_2} = 0, \qquad \text{(R.5.5.2)}$$

unde T reprezintă temperatura de echilibru termic. Integrând în (R.5.5.2), se obține:

$$T^{C_1+C_2} = T_{10}{}^{C_1} \cdot T_{20}{}^{C_2} \text{ sau } T = \left(T_{10}{}^{C_1} \cdot T_{20}{}^{C_2}\right)^{\frac{1}{C_1+C_2}}. \qquad \text{(R.5.5.3)}$$

Lucrul mecanic produs de maşina termică se poate calcula scriind succesiv:

$$L = \int \delta L = \int (\delta Q_1 + \delta Q_2) = -C_1 \int_{T_{10}}^{T} dT_1 - C_2 \int_{T_{10}}^{T} dT_2 = \qquad \text{(R.5.5.4)}$$
$$= (C_1 T_{10} - C_2 T_{20}) - (C_1 + C_2) T$$

cu T dat de relația (R.5.5.3).

R.5.6. Maşina termică cedează apei din sistemul de încălzire (sursa rece) căldura

$$Q' = mq\frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(R.5.6.1)}$$

Lucrul mecanic produs de maşina termică,

$$L = mq\frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad \text{(R.5.6.2)}$$

este cheltuit pentru a pune în funcţiune maşina frigorifică. Aceasta primeşte de la izvorul său rece (apa freatică) căldura Q_3 şi cedează sursei calde (apa din sistemul de încălzire) căldura Q''. În aceste condiţii, se poate scrie:

$$Q'' = \frac{T_2}{T_3}Q_3 \text{ şi } Q'' - Q_3 = L, \qquad \text{(R.5.6.3)}$$

de unde rezultă:

$$Q'' = L\frac{T_2}{T_2 - T_3} = mq\frac{T_1 - T_2}{T_1}\cdot\frac{T_2}{T_2 - T_3}. \qquad \text{(R.5.6.4)}$$

Cantitatea totală de căldură obţinută de instalaţia de încălzire va fi

$$Q = Q' + Q'' = mq\frac{T_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)}, \qquad \text{(R.5.6.5)}$$

cu valoarea numerică $Q \approx 20\times10^6$ kcal. Acest sistem de încălzire a fost imaginat de Thomson, în 1852.

R.5.7. Procesul fiind ciclic, se poate scrie:

$$\Delta U = 0 \text{ şi } Q = L, \qquad \text{(R.5.7.1)}$$

unde ΔU este variaţia energiei interne, L-lucrul mecanic şi Q-căldura schimbată de substanţă cu mediul exterior în procesul ciclic.

Scriind căldura totală schimbată ca suma căldurilor corespunzătoare fiecărei laturi a ciclului:

$$Q = Q_1 + \nu\int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT - Q_2 + \nu\int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT, \qquad \text{(R.5.7.2)}$$

unde Q_2 este căldura cedată pe izoterma 34, se observă că termenii al doilea şi al patrulea se reduc, aşa încât relaţia de mai sus devine

$$Q = Q_1 - Q_2. \qquad \text{(R.5.7.3)}$$

Aplicând egalitatea lui Clausius pentru ciclul 12341:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \nu\int_{T_1}^{T_2} C_V(T)\frac{dT}{T} - \frac{Q_2}{T_2} + \nu\int_{T_2}^{T_1} C_V(T)\frac{dT}{T}, \qquad \text{(R.5.7.4)}$$

rezultă

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ sau } Q_2 = \frac{T_2}{T_1}Q_1 \qquad \text{(R.5.7.5)}$$

Din (R.5.7.5), (R.5.7.3) şi (R.5.7.1) se obţine:

$$L = Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \qquad \text{(R.5.7.6)}$$

R.5.8. Se observă că avem $S_1 = S_3$, în plus, temperatura variază liniar cu entropia pe latura 23, aşa încât se poate scrie

$$T = aS + b, \qquad \text{(R.5.8.1)}$$

cu

$$a = \frac{T_1 - T_2}{S_2 - S_1} \text{ şi } b = \frac{T_2S_2 - T_1S_1}{S_2 - S_1}. \qquad \text{(R.5.8.2)}$$

Randamentul ciclului se calculează din relaţia

$$\eta = 1 - \frac{Q_{23}}{Q_{12}}, \qquad \text{(R.5.8.3)}$$

unde

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) \qquad \text{(R.5.8.4)}$$

este căldura absorbită, iar

$$Q_{23} = -\int_{S_2}^{S_1} TdS = -\left[\frac{a}{2}(S_1 + S_2) + b\right](S_2 - S_1) \qquad \text{(R.5.8.5)}$$

este căldura cedată.

Substituind relațiile (R.5.8.4) şi (R.5.8.5) în (R.5.8.3) şi ținând cont de (R.5.8.1) şi (R.5.8.2), se obține:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}. \qquad \text{(R.5.8.6)}$$

R.5.9. Căldura primită de sistem pe izoterma 12 (fig. R.5.9) este

$$Q_1 = \Delta U + L_1, \qquad \text{(R.5.9.1)}$$

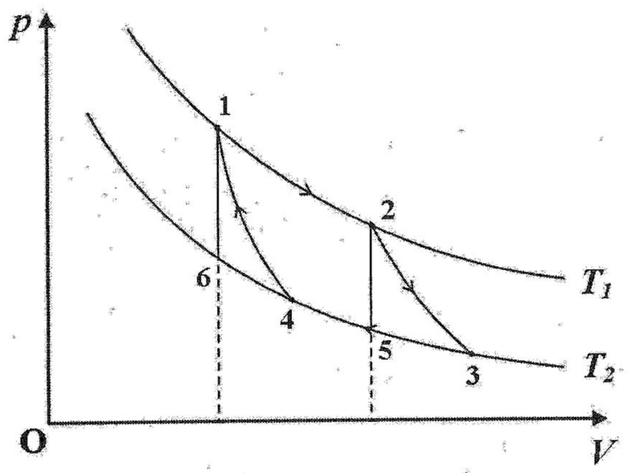


Fig. R.5.9

unde

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V \qquad \text{(R.5.9.2)}$$

este variația energiei interne, $U = U(T,V)$, iar

$$L_1 = p\delta V \qquad \text{(R.5.9.3)}$$

lucrul mecanic pe porțiunea 12. Substituind ultimele două expresii în (R.5.9.1), se obține

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\delta V. \qquad \text{(R.5.9.4)}$$

Lucrul mecanic efectuat pe ciclu este numeric egal cu aria figurii 12341, care poate fi aproximată cu aria paralelogramului 12561:

$$L = \delta p \cdot \delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta T \delta V, \qquad \text{(R.5.9.5)}$$

cu $\delta T = T_1 - T_2$.

Aplicând teorema lui Carnot, se poate scrie:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{\delta T}{T_1}. \qquad \text{(R.5.9.6)}$$

Înlocuind în ultima relație expresiile (R.5.9.4) şi (R.5.9.5) şi punând $T_1 = T$, rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \qquad \text{(R.5.9.7)}$$

adică relația (5.9.1) de demonstrat.

Derivând ultima relație în raport cu T la $V = const$ şi ținând cont că energia internă este funcție de stare, adică avem (Anexa 2)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]=\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial V}=\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial T}=\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right], \qquad \text{(R.5.9.8)}$$

se obține

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \qquad \text{(R.5.9.9)}$$

adică a doua relație de demonstrat.

*R.5.10. Utilizând relația de definiție a entalpiei,

$$H=U+pV, \qquad \text{(R.5.10.1)}$$

expresia principiului I al termodinamicii ia forma:

$$\delta Q=dU+pdV=dH-Vdp. \qquad \text{(R.5.10.2)}$$

Vom utiliza tot ciclul elementar reprezentat în figura R.5.9, căruia îi vom aplica teorema lui Carnot.

Căldura primită de sistem pe izoterma 12 este

$$Q_1=H_2-H_1-V(p_2-p_1). \qquad \text{(R.5.10.3)}$$

Considerând $H=H(T,p)$, se poate scrie

$$H_2-H_1=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T(p_2-p_1), \qquad \text{(R.5.10.4)}$$

iar (R.5.10.3) devine:

$$Q_1=\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right](p_2-p_1). \qquad \text{(R.5.10.5)}$$

Lucrul mecanic efectuat pe ciclu este numeric egal cu aria figurii 12341, care poate fi considerată, cu bună aproximație, egală cu aria paralelogramului 12561, ale cărui laturi 56 și 61 sunt egale respectiv cu

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI

(V_2-V_1) și $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V(T_1-T_2)$. Ținând cont de acestea, lucrul mecanic pe ciclul Carnot elementar va fi

$$L=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V(T_1-T_2)(V_2-V_1). \qquad \text{(R.5.10.6)}$$

Utilizând egalitățile (Anexa 2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(R.5.10.7)}$$

și

$$p_2-p_1=\delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\delta V=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(V_2-V_1), \qquad \text{(R.5.10.8)}$$

relația (R.5.10.6) devine:

$$L=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p(T_1-T_2)(p_2-p_1). \qquad \text{(R.5.10.9)}$$

În conformitate cu teorema lui Carnot, se poate scrie:

$$\eta=\frac{L}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}. \qquad \text{(R.5.10.10)}$$

Înlocuind mai sus relațiile (R.5.10.5) și (R.5.10.9), rezultă

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \text{(R.5.10.11)}$$

adică relația de demonstrat (5.10.1).

A doua relație de demonstrat se obține prin derivarea relației de mai sus în raport cu T, la $p=const$ și având în vedere că entalpia este funcție de stare, adică se poate scrie (Anexa 2)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]=\frac{\partial^2 H}{\partial T\partial p}=\frac{\partial^2 H}{\partial p\partial T}=\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right], \qquad \text{(R.5.10.12)}$$

iar derivata sa în raport cu T, la $p=const$ reprezintă capacitatea calorică izobară. Procedând în modul acesta, se obține:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \text{(R.5.10.13)}$$

adică relația (5.10.2).

5.3. Entropia

R.5.11. Vom exprima, mai întâi, variația de entropie în variabile (T, V), scriind succesiv:

$$dS=\frac{\delta Q}{T}=\frac{dU+\delta L}{T}=\frac{\nu C_V dT+pdV}{T}=\nu C_V\frac{dT}{T}+\nu R\frac{dV}{V}. \quad \text{(R.5.11.1)}$$

Integrând expresia de mai sus, se obține expresia entropiei gazului ideal în variabile (T, V):

$$S=\nu\left(C_V\ln T+R\ln V+S_0\right), \qquad \text{(R.5.11.2)}$$

unde S_0 este o constantă (aici pentru un mol de gaz). Variația corespunzătoare de entropie rezultă fie din prima relație, prin integrare între stările 1 şi 2, fie din a doua, prin diferența relațiilor pentru cele două stări. Ea are forma

$$\Delta S=\nu\left(C_V\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{V_2}{V_1}\right). \qquad \text{(R.5.11.3)}$$

Trecerea la celelalte seturi de variabile se face cu ajutorul ecuației de stare a gazului ideal, $pV=\nu RT$, obținându-se pentru coordonatele (V, p) şi (T, p):

$$S=\nu\left(C_V\ln p+C_p\ln V+S_0'\right), \qquad \text{(R.5.11.4)}$$

$$\Delta S=\nu\left(C_V\ln\frac{p_2}{p_1}+C_p\ln\frac{V_2}{V_1}\right), \qquad \text{(R.5.11.5)}$$

respectiv

$$S=\nu\left(C_p\ln T-R\ln p+S_0''\right), \qquad \text{(R.5.11.6)}$$

$$\Delta S=\nu\left(C_p\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{p_2}{p_1}\right). \qquad \text{(R.5.11.7)}$$

R.5.12. Lucrând în variabile (T, V), variația entropiei gazului la trecerea din starea inițială 1 în starea finală 2 (vezi relația (R.5.11.3)) este egală cu

$$\Delta S=\nu\left(C_V\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{V_2}{V_1}\right). \qquad \text{(R.5.12.1)}$$

Din datele problemei rezultă

$$\frac{V_2}{V_1}=n. \qquad \text{(R.5.12.2)}$$

Pentru determinarea raportului T_2/T_1, vom utiliza următorul set de ecuații:

$$S\cdot x=V_2-V_1, \qquad \text{(R.5.12.3)}$$

$$p_2S=k\cdot x, \qquad \text{(R.5.12.4)}$$

$$\nu C_V (T_1 - T_2) = kx^2/2, \qquad \text{(R.5.12.5)}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \text{ cu } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5} \qquad \text{(R.5.12.6)}$$

şi

$$p_2 V_2 = \nu R T_2 . \qquad \text{(R.5.12.7)}$$

Ele exprimă în ordine, legătura dintre variația de volum a gazului şi deplasarea pistonului, condiția de echilibru mecanic al pistonului, expresia principiului I al termodinamicii (conservarea energiei), expresia căldurii molare izocore în funcție de exponentul adiabatic şi ecuația de stare a gazului în starea finală.

Rezolvând sistemul de ecuații (R.5.12.3)- (R.5.12.7), se găseşte:

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2}\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = 1{,}1. \qquad \text{(R.5.12.8)}$$

Cu acestea, relația (R.5.12.1) conduce la

$$\Delta S = \nu R\left(\frac{5}{2}\ln\frac{T_2}{T_1} + \ln n\right) \simeq 7{,}56 \text{ J/K}. \qquad \text{(R.5.12.9)}$$

R.5.13. Entropia fiind o mărime aditivă, se poate scrie

$$S = S_1 + S_2 \text{ şi } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 , \qquad \text{(R.5.13.1)}$$

unde indicii *1* şi *2* se referă la cele două componente ale sistemului.

Variația de entropie a gazului 1 se calculează prin relația

$$\Delta S_1 = C_p \int_{T_1}^{T} \frac{dT}{T} = C_p \ln\frac{T}{T_1}. \qquad \text{(R.5.13.2)}$$

În mod analog, pentru componenta 2 se poate scrie:

$$\Delta S_2 = C_p \int_{T_2}^{T} \frac{dT}{T} = C_p \ln\frac{T}{T_2}. \qquad \text{(R.5.13.3)}$$

T reprezintă temperatura de echilibru termic, care se determină din ecuația calorimetrică

$$C_p (T_1 - T) = C_p (T - T_2), \qquad \text{(R.5.13.4)}$$

rezultând

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}. \qquad \text{(R.5.13.5)}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (R.5.13.2), (R.5.13.3) şi (R.5.13.5), relația (R.5.13.1) conduce la

$$\Delta S = C_p \ln\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0. \qquad \text{(R.5.13.6)}$$

R.5.14. Vom exprima entropia în variabile (T, V) (relația (R.5.11.2)):

$$S = \nu\left(C_V \ln T + R \ln V + S_0\right). \qquad \text{(R.5.14.1)}$$

Variația de entropie se poate calcula prin diferența

$$\Delta S = S^f - S^i = S^f - (S_1^i + S_2^i), \qquad \text{(R.5.14.2)}$$

dintre entropia sistemului în starea finală, conținând $(\nu_1 + \nu_2)$ moli de gaz, cu volumul $2V$, la temperatura T,

$$S^f = (\nu_1 + \nu_2) C_V \ln T + (\nu_1 + \nu_2) R \ln 2V + S_0 \qquad \text{(R.5.14.3)}$$

şi entropia în starea inițială

$$S^i = S_1^i + S_2^i = (\nu_1 C_{V1} \ln T_1 + \nu_1 R \ln V + S_{01}) + \\ + (\nu_2 C_{V2} \ln T_2 + \nu_2 R \ln V + S_{02}) , \qquad \text{(R.5.14.4)}$$

cu $S_{01}+S_{02}=S_0$, unde indicii *1* şi *2* se referă la hidrogen, respectiv heliu. C_V este căldura molară izocoră a amestecului, egală cu

$$C_V=\frac{\nu_1 C_{V1}+\nu_2 C_{V2}}{\nu_1+\nu_2}. \qquad \text{(R.5.14.5)}$$

T reprezintă temperatura de echilibru termic al sistemului, care se determină din condiția de conservare a energiei interne a sistemului:

$$\nu_1 C_{V1}T_1+\nu_2 C_{V2}T_2=(\nu_1 C_{V1}+\nu_2 C_{V2})T, \qquad \text{(R.5.14.6)}$$

obținânndu-se:

$$T=\frac{\nu_1 C_{V1}T_1+\nu_2 C_{V2}T_2}{\nu_1 C_{V1}+\nu_2 C_{V2}}. \qquad \text{(R.5.14.7)}$$

Substituind rezultatele (R.5.14.5) şi (R.5.14.7) în (R.5.14.3) şi relația obținută, împreună cu (R.5.14.4) în (R.5.14.2) şi ținând cont de expresiile căldurilor molare $C_{V1}=\frac{5}{2}R$ şi $C_{V2}=\frac{3}{2}R$, se găseşte:

$$\Delta S=(5\nu_1+3\nu_2)\frac{R}{2}\ln\frac{5\nu_1T_1+3\nu_2T_2}{5\nu_1+3\nu_2}-\frac{R}{2}(5\nu_1\ln T_1+3\nu_2\ln T_2)+ \qquad \text{(R.5.14.8)}$$
$$+R(\nu_1+\nu_2)\ln 2$$

cu valoarea numerică $\Delta S\simeq 0,67$ J/K.

R.5.15. Învelişul fiind adiabatic şi rigid, energia internă a sistemului se conservă,

$$U_A+U_B=U=const, \qquad \text{(R.5.15.1)}$$

iar între variațiile elementare ale energiilor interne există relația

$$dU_A=-dU_B. \qquad \text{(R.5.15.2)}$$

Între lucrurile mecanice efectuate de A asupra lui B şi de B asupra lui A există, de asemenea, relația

$$\delta L_A=-\delta L_B. \qquad \text{(R.5.15.3)}$$

În consecință, se poate scrie:

$$(dU+\delta L)_A=-(dU+\delta L)_B \text{ sau } \delta Q_A=-\delta Q_B. \qquad \text{(R.5.15.4)}$$

Corpul A cedând căldură şi B primind, avem $\delta Q_A<0$ şi $\delta Q_B>0$.

Aplicând inegalitatea lui Clausius pentru cele două corpuri, se poate scrie:

$$\Delta S_A\geq\int\frac{\delta Q_A}{T_A},\ \Delta S_B\geq\int\frac{\delta Q_B}{T_B}. \qquad \text{(R.5.15.5)}$$

Adunând membru cu membru cele două inegalități de mai sus, rezultă:

$$\Delta S_A+\Delta S_B=\Delta(S_A+S_B)=\Delta S\geq\int\left(\frac{\delta Q_A}{T_A}+\frac{\delta Q_B}{T_B}\right)= \qquad \text{(R.5.15.6)}$$
$$=\int\delta Q_B\left(\frac{1}{T_B}-\frac{1}{T_A}\right)>0$$

având $T_A>T_B$.

*R.5.16. (a) Aplicând principiul I al termodinamicii,

$$\Delta U+L=Q=0, \qquad \text{(R.5.16.1)}$$

rezultă

$$L=-\Delta U=U^i-U^f=(\nu_1+\nu_2)C_V(T_1-T_2), \qquad \text{(R.5.16.2)}$$

unde U^i şi U^f semnifică respectiv energia internă în starea inițială şi finală a sistemului. Având în vedere că volumul sistemului este fixat, energia internă va depinde numai de entropie, $U^f=U(S^f)$. De asemenea, ea creşte

monoton cu entropia, întrucât avem $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0$. Rezultă că U^f va fi minimă când S^f va fi şi ea minimă. Însă în virtutea principiului al II-lea al termodinamicii, în procesul de amestecare adiabatic, entropia nu poate să scadă,

$$S^f \geq S^i, \qquad \text{(R.5.16.3)}$$

aşa încât trebuie să avem:

$$S^f = S^i, \qquad \text{(R.5.16.4)}$$

Utilizând expresia (R.5.11.2) a entropiei în variabile (T, V) sub forma,

$$S = \nu\left(C_V \ln T + R \ln V\right) + S_0, \qquad \text{(R.5.16.5)}$$

egalitatea (R.5.16.4) ia forma:

$$\begin{aligned} &\nu_1\left(C_V \ln T_1 + R \ln V_1\right) + S_{01} + \nu_2\left(C_V \ln T_2 + R \ln V_2\right) + S_{02} = \\ &= (\nu_1 + \nu_2)\left[C_V \ln T_2 + R \ln(V_1 + V_2)\right] + S_0 \end{aligned}, \qquad \text{(R.5.16.6)}$$

cu $S_{01} + S_{02} = S_0$, $C_V = \frac{5}{2}R$ şi $\nu_1 = \nu_2$. Ţinând cont de acestea, din relaţia (R.5.16.6) rezultă tmperatura finală

$$T_2 = T_1\left[\frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2}\right]^{1/5} = 0,748 T_1 \simeq 224 \text{ K}. \qquad \text{(R.5.16.6)}$$

Înlocuind rezultatul de mai sus în (R.5.16.2), se găseşte $L_{\max} \simeq 3,16$ kJ.

(b) Din relaţia fundamentală a termodinamicii,

$$TdS \geq dU + \delta L, \qquad \text{(R.5.16.7)}$$

cu $dU = 0$, rezultă $\delta L \leq TdS$ şi, mai departe,

$$L \leq T\Delta S \overset{*}{\Rightarrow} L_{\max} = T\Delta S. \qquad \text{(R.5.16.8)}$$

Lucrând în variabile (T, V) şi utilizând expresia (R.5.11.3),

$$\Delta S = \nu\left(C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R \ln\frac{V_2}{V_1}\right), \qquad \text{(R.5.16.9)}$$

variaţia de entropie a sistemului poate fi determinată ca

$$\begin{aligned} &\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \\ &= \nu R\left(\ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right) = \nu R \ln\frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2} \end{aligned}, \qquad \text{(R.5.16.10)}$$

cu $\nu_1 = \nu_2 = \nu$. Prin urmare, lucrul mecanic maxim va avea expresia

$$L_{\max} = \nu R T_1 \ln\frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2}, \qquad \text{(R.5.16.11)}$$

cu valoarea numerică $L_{\max} \simeq 3,62$ kJ.

*R.5.17. Scurgerea gazului fiind lentă (proces cvasistatic şi reversibil), iar vasul izolat adiabatic, rezultă că entropia sistemului rămâne constantă, putându-se scrie:

$$\Delta S = 0. \qquad \text{(R.5.17.1)}$$

Variaţia de entropie poate fi exprimată cu ajutorul relaţiei (R.5.11.7), în forma:

$$\Delta S = \nu\left(C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R \ln\frac{p_2}{p_1} - \frac{\Lambda}{T_2}\right), \qquad \text{(R.5.17.2)}$$

unde $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ este căldura molară izobară a gazului ideal monoatomic ($\gamma = 5/3$). Substituind pe (R.5.17.2) în (R.5.17.1) şi ţinând cont de expresia pentru C_p, se obţine:

$$p_1 = p_2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \cdot e^{\frac{\Lambda}{RT_2}}, \qquad \text{(R.5.17.3)}$$

cu valoarea numerică $p_1 \simeq 96$ atm.

*R.5.18. Să considerăm mai întâi aerul uscat, care se comportă ca un gaz ideal. Vom lucra în variabile (T, p). Plecând de la definiţia entropiei, vom scrie succesiv:

$$dS^a = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta L}{T} = \frac{\nu C_V dT + pdV}{T} = \frac{\nu C_p dT - \nu R dp}{T} = \\ = mc_p \frac{dT}{T} - mR_a \frac{dp}{p}, \qquad \text{(R.5.18.1)}$$

unde m este masa aerului, iar $R_a = R/\mu$-constanta gazului ideal pentru aer.

Integrând relaţia de mai sus, se obţine

$$S^a = mc_p \ln T - mR_a \ln p + S_0 \text{ sau } s^a = c_p \ln T - R_a \ln p + s_0. \text{ (R.5.18.2)}$$

Aceasta este *expresia entropiei aerului uscat.*

Aerul umed saturat reprezintă un amestec de aer uscat şi vapori saturanţi de apă, de aceea în expresia (R.5.18.1) trebuie de adăugat un termen care să reflecte contribuţia fenomenului de vaporizare, devenind:

$$dS^u = mc_p \frac{dT}{T} - mR_a \frac{dp}{p} + \frac{\delta m \cdot \lambda}{T} = dS^a + \frac{\delta m \cdot \lambda}{T}, \qquad \text{(R.5.18.3)}$$

unde δm reprezintă masa elementară a apei evaporate. Integrând în (R.5.18.3), se obţine

$$S^u = S^a + \frac{m_v \cdot \lambda}{T} + S_0' \text{ sau } S^u = mc_p \ln T - mR_a \ln p + \frac{m_v \cdot \lambda}{T} + S_0', \text{(R.5.18.4)}$$

unde m_v reprezintă masa vaporilor de apă. Împărţind ultima expresie la masa sistemului, m, se găseşte:

$$s^u = c_p \ln T - R_a \ln p + \frac{\alpha \cdot \lambda}{T} + s_0', \qquad \text{(R.5.18.5)}$$

unde $\alpha = m_v / m$ semnifică fracţiunea din masa aerului umed saturat reprezentată de vapori, iar s_0' este o constantă.

5.4. Efectul Joule-Thomson

R.5.19. Diferenţiind relaţia de definiţie a entalpiei,

$$H = U + pV, \qquad \text{(R.5.19.1)}$$

se poate scrie

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp = TdS + Vdp = 0, \text{ (R.5.19.2)}$$

întrucât efectul Joule-Thomson este izentalpic. Din ultima relaţie rezultă

$$\frac{dS}{dp} = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0. \qquad \text{(R.5.19.3)}$$

Dar gazul efectuează o destindere, aşa încât presiunea scade, $dp < 0$, şi din (R.5.19.3) rezultă $dS > 0$.

R.5.20. Alegem $H = H(T, p)$. Prin urmare, în cazul efectului Joule-Thomson diferențial (diferența dintre presiunea finală şi cea inițială, $(p_1 - p_2)$, este mică), se poate scrie:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0 . \qquad \text{(R.5.20.1)}$$

Înlocuind mai sus relațiile

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \qquad \text{(R.5.20.2)}$$

şi (4.22),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \qquad \text{(R.5.20.3)}$$

se obține:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} . \qquad \text{(R.5.20.4)}$$

Utilizând acum identitatea (Anexa 2)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 , \qquad \text{(R.5.20.5)}$$

relația (R.5.20.4) ia forma:

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} . \qquad \text{(R.5.20.6)}$$

În cazul efectului Joule-Thomson integral (variația presiunii, $(p_1 - p_2)$, este mare), în calculul variației de temperatură, $\Delta T = T_2 - T_1$,

procesul real, de neechilibru poate fi înlocuit printr-un proces cvasistatic, la entalpie constantă, între aceleaşi stări inițială şi finală. Aceasta întrucât starea inițială şi cea finală sunt determinate complet de valorile presiunii şi entalpiei, care sunt fixate şi de aceea, în calculul lui ΔT este indiferent cum are loc trecerea sistemului din starea inițială în starea finală. Prin urmare, înlocuind procesul real cu o succesiune de procese Joule-Thomson infinitezimale, vom putea integra în (R.5.20.4), rezultând:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T(\partial V / \partial T)_p - V}{C_p} dp . \qquad \text{(R.5.20.7)}$$

R.5.21. Efectul Joule-Thomson integral este descris de relația (R.5.2.7):

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T(\partial V / \partial T)_p - V}{C_p} dp . \qquad \text{(R.5.21.1)}$$

Scriind ecuația de stare a gazului ideal sub forma $V = \frac{\nu RT}{p}$, rezultă expresia

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{p} = \frac{V}{T} , \qquad \text{(R.5.21.2)}$$

care înlocuită în (R.5.23.1), conduce la

$$\Delta T = 0 . \qquad \text{(R.5.21.3)}$$

R.5.22. Variația temperaturii la destinderea adiabatică se determină din (R.5.1.5), obținându-se:

$$\frac{dT}{dp}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}. \qquad \text{(R.5.22.1)}$$

În cazul destinderii Joule-Thomson, variația temperaturii gazului este dată de relația (R.5.20.4):

$$\frac{dT}{dp}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V}{C_p}. \qquad \text{(R.5.22.2)}$$

Comparând cele două relații, se observă că avem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S>\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H, \qquad \text{(R.5.22.3)}$$

așadar răcirea adiabatică este mai eficientă decât aceea prin efect Joule-Thomson, în sensul că produce o micșorare mai accentuată a temperaturii.

Stabilitatea atmosferei

*R.5.23. Parametrii de stare ai fluidului în echilibru, temperatura T, volumul specific v și presiunea p, sunt funcții de altitudinea z. Întrucât între aceștia există o relație funcțională, la variația înălțimii cu dz, parametrii de stare vor suferi variații cu dT, dv, dp, care satisfac relația:

$$d\mathrm{v}=\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T dp\,. \qquad \text{(R.5.23.1)}$$

Să considerăm acum un element de fluid, cu masa de o unitate ("particulă de fluid") aflat inițial în echilibru la înălțimea z. Să admitem, pentru fixarea ideilor, că sub acțiunea unei mici excitații, particula se

deplasează în sus cu dz. Neglijând schimbul de căldură dintre particulă și mediul exterior, această deplasare va decurge adiabatic și se poate scrie relația:

$$d\mathrm{v}_{ad}=\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p dT_{ad}+\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T dp\,, \qquad \text{(R.5.23.2)}$$

în care diferențialele variabilelor de stare reprezintă variațiile parametrilor respectivi în interiorul particulei de fluid. Indicele "ad" a fost omis la presiune, întrucât variația de presiune în interiorul particulei este aceeași cu aceea din fluidul înconjurător. Dacă variația de volum satisface condiția $d\mathrm{v}_{ad}>d\mathrm{v}$, atunci particula care se amestecă se dovedește mai ușoară decât fluidul exterior (își micșorează densitatea). Ea va urca și mai mult, îndepărtându-se de poziția inițială; în acest caz, echilibrul fluidului este instabil. În cazul contrar, $d\mathrm{v}_{ad}<d\mathrm{v}$, densitatea particulei crește (particula devine mai grea decât fluidul exterior) și sub acțiunea presiunii fluidului înconjurător, particula este deplasată înspre poziția inițială, adică echilibrul este stabil.

Revenind la relațiile (R.5.23.1) și (R.5.23.2), pe care le împărțim la $dz>0$, condiția de echilibru stabil se poate scrie sub forma:

$$\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad}<\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p\frac{dT}{dz}. \qquad \text{(R.5.23.3)}$$

Având în vedere că pentru majoritatea corpurilor, coeficientul de dilatare în volum este pozitiv (caz pe care îl vom considera în continuare), în locul condiției de mai sus se poate scrie mai simplu:

$$\frac{dT}{dz}>\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad}. \qquad \text{(R.5.23.4)}$$

Astfel, cu cât gradientul vertical de tempeartură, dT/dz, este mai mare, cu atât mai stabil va fi echilibrul fluidului în raport cu convecția. Limita inferioară a lui dT/dz pentru care convecția încă mai are loc se numește "gradientul de temperatură adiabatic", $(dT/dz)_{ad}$. Să-l determinăm, în cele ce urmează.

Considerând entropia specifică $s = s(T, p)$ și având în vedere că procesul este adiabatic, se poate scrie:

$$\left(\frac{ds}{dz}\right)_{ad} = \left(\frac{ds}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} + \left(\frac{ds}{dp}\right)_T \frac{dp}{dz} = 0. \qquad \text{(R.5.23.5)}$$

Utilizând mai sus relațiile termodinamice

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \qquad \text{(R.5.23.6)}$$

și relația Maxwell

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p, \qquad \text{(R.5.23.7)}$$

precum și ecuația hidrostatică

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g = -\frac{g}{\mathrm{v}}, \qquad \text{(R.5.23.8)}$$

se obține:

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{g}{c_p} \cdot \frac{T}{\mathrm{v}} \left(\frac{d\mathrm{v}}{dT}\right)_p. \qquad \text{(R.5.23.9)}$$

În cazul aerului atmosferic, considerat gaz ideal, din ecuația de stare $p \cdot \mathrm{v} = R_a T$, cu $R_a = R/\mu$, rezultă $\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p = \frac{\mathrm{v}}{T}$ și din (R.5.23.9) se obține

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{g}{c_p}. \qquad \text{(R.5.23.10)}$$

Așadar, condiția de stabilitate a aerului din atmosferă se poate scrie ca

$$\frac{dT}{dz} > -\frac{g}{c_p}. \qquad \text{(R.5.23.11)}$$

Am regăsit în felul acesta rezultatul obținut la rezolvarea problemei 4.34.

CAPITOLUL 6

POTENȚIALE TERMODINAMICE

-REZOLVĂRI-

6.1. Relații termodinamice. Identități

R.6.1. Din relația (6.1):

$$dU = TdS - pdV\,, \tag{R.6.1.1}$$

rezultă, pentru $T = const$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\,. \tag{R.6.1.2}$$

Înlocuind mai sus relația Maxwell (5.15.1)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{R.6.1.3}$$

se ajunge la relația de demonstrat:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\,. \tag{R.6.1.4}$$

R.6.2. Din relația (6.6):

$$dH = TdS + Vdp\,, \tag{R.6.2.1}$$

se obține, pentru $T = const$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\,. \tag{R.6.2.2}$$

Substituind în membrul drept expresia derivatei parțiale date de relația lui Maxwell (5.15.2):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{R.6.2.3}$$

se găsește:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\,, \tag{R.6.2.4}$$

adică relația care trebuia demonstrată.

R.6.3. Scriind expresia diferențială a principiului I al termodinamicii cu ajutorul relației (3.8.a):

$$\delta Q = \nu C_V dT + \nu\lambda_V dV\,, \tag{R.6.3.1}$$

rezultă expresia diferențialei energiei interne:

$$dU = \nu C_V dT + (\nu\Lambda_V - p)dV\,, \tag{R.6.3.2}$$

pe care o identificăm cu aceea a diferențialei energiei interne în variabile (T, V):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{R.6.3.3}$$

și obținem:

$$\nu\Lambda_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{R.6.3.4}$$

adică relația de demonstrat.

R.6.4. Considerând expresia diferențialei entalpiei sub forma

$$dH = \delta Q + Vdp\,, \qquad \text{(R.6.4.1)}$$

în care înlocuim pe δQ cu expresia lui din relația (3.8.b):

$$\delta Q = \nu C_p dT + \nu\lambda_p dV\,, \qquad \text{(R.6.4.2)}$$

obținem:

$$dH = \nu C_p dT + (\nu\Lambda_p + V)dp\,. \qquad \text{(R.6.4.3)}$$

Prin identificare cu diferențiala totală a entalpiei $H = H(T,p)$ (4.20):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{(R.6.4.4)}$$

şi utilizând relația (R.6.2.4),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\,, \qquad \text{(R.6.4.5)}$$

obținem expresia căldurii latente de variație a presiunii la temperatură constantă:

$$\nu\Lambda_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\,, \qquad \text{(R.6.4.6)}$$

care trebuia demonstrată.

R.6.5. Căldura elementară schimbată de sistem cu mediul exterior se poate scrie cu ajutorul relației (3.8.a), în forma:

$$\delta Q = \nu\Lambda_V dV\,, \qquad \text{(R.6.5.1)}$$

de unde rezultă prin integrare:

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} \nu\Lambda_V dV = \nu\Lambda_V (V_2 - V_1)\,. \qquad \text{(R.6.5.2)}$$

Ținând cont de expresia

$$Q = \nu\Lambda\,, \qquad \text{(R.6.5.3)}$$

precum şi de relația (6.3.1):

$$\nu\Lambda_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\,, \qquad \text{(R.6.5.4)}$$

se obține relația de demonstrat:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\nu\Lambda}{T(V_2 - V_1)} = \frac{\Lambda}{T(\mathrm{v}_2 - \mathrm{v}_1)}\,, \qquad \text{(R.6.5.5)}$$

în care $\mathrm{v}_{1,2} \equiv \tilde{V}_{1,2} = \dfrac{V_{1,2}}{\nu}$ reprezintă volumul molar.

R.6.6. Din expresia diferențială a energiei interne (6.23.1)

$$dU = TdS - pdV + \mu d\nu\,, \qquad \text{(R.6.6.1)}$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{T,V} - \mu = T\left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_{T,V}\,. \qquad \text{(R.6.6.2)}$$

Utilizând acum diferențiala energiei libere (6.23.3)

$$dF = -SdT - pdV + \mu d\nu\,, \qquad \text{(R.6.6.3)}$$

se scoate S:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\nu}\,, \qquad \text{(R.6.6.4)}$$

care, înlocuit în (R.6.6.2) şi având în vedere (R.6.6.3), conduce la relația (6.6.1) de demonstrat:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \nu}\right)_V = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_{T,V} = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,\nu}\,. \qquad \text{(R.6.6.5)}$$

6.2. Teorema lui Nernst

R.6.7. Din expresia lui dF în variabile naturale,

$$dF = -SdT - pdV\,, \tag{R.6.7.1}$$

rezultă entropia sub forma

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{R.6.7.2}$$

Pe de altă parte, S se poate scrie şi ca

$$S = \frac{U - F}{T}. \tag{R.6.7.3}$$

Din ultimele două ecuaţii rezultă:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{F - U}{T}. \tag{R.6.7.4}$$

Dar întrucât în virtutea teoremei lui Nernst, S rămâne finită pentru $T \to 0$, trebuie ca diferenţa (F-U) să tindă şi ea la zero. În aceste condiţii, avem nedeterminare (de tipul 0/0) şi vom apela în (R.6.7.4) la regula lui l'Hôspital:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{R.6.7.5}$$

Din ultima relaţie se obţine:

$$S(T\to 0) = S(T\to 0) + \nu C_V(T\to 0) \text{ sau } C_V(T\to 0)\to 0\,. \tag{R.6.7.6}$$

R.6.8. Utilizând expresia diferenţialei lui G în variabile naturale,

$$dG = -SdT + Vdp\,, \tag{R.6.8.1}$$

precum şi legătura dintre G şi H,

$$H = G + TS\,, \tag{R.6.8.2}$$

se poate scrie:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{H - G}{T}. \tag{R.6.8.3}$$

Se vede că S rămânând constant, trebuie ca diferenţa (H-G) să tindă la zero pentru $T \to 0$. Aplicând în (R.6.8.3) regula lui l'Hôspital, vom avea:

$$\lim_{T\to 0}\left[-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right] = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right], \tag{R.6.8.4}$$

echivalent cu

$$S(T\to 0) = \nu C_p(T\to 0) + S(T\to 0) \text{ sau } C_p(T\to 0)\to 0\,. \tag{R.6.8.5}$$

R.6.9. Vom apela la expresiile căldurii elementare în variabile (T, V), (T, p) şi (V, p):

$$TdS = \nu C_V dT + \nu\lambda_V dV = \nu C_p dT + \nu\lambda_p dp = \nu l dV + \nu k dp\,. \tag{R.6.9.1}$$

Derivând în raport cu x relaţiile de mai sus, se poate scrie :

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y &= \nu C_V\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y + \nu\lambda_V\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y = \\ &= \nu C_p\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y + \nu\lambda_p\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y = \nu l\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y + \nu k\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \end{aligned}. \tag{R.6.9.2}$$

Alegând diferite seturi de variabile (x, y), vom trece la limită în (R.6.9.2) pentru $T \to 0$ şi ţinând cont că entropia este constantă şi este o funcţie continuă, (adică avem $(\partial S/\partial x)_y \to 0$ pentru $T \to 0$), se degajă următoarele rezultate:

-luând (x, y)=(T, V), din prima egalitate rezultă $C_V \to 0$;

-luând $(x, y)=(T, p)$, din a doua egalitate rezultă $C_p \to 0$;

-luând $(x, y)=(\mathrm{V}, T)$, din prima egalitate rezultă $\lambda_V \to 0$;

-luând $(x, y)=(p, T)$, din a doua egalitate rezultă $\lambda_p \to 0$;

-luând $(x, y)=(V, p)$, din a treia egalitate rezultă $l \to 0$;

-luând $(x, y)=(p, V)$, din a treia egalitate rezultă $k \to 0$.

R.6.10. Împărțind la T relațiile (R.6.9.2), se trece la limită pentru $T \to 0$ şi făcând acelaşi raționament ca în problema precedentă, se obține $(X/T) \to 0$ pentru fiecare din mărimile X indicate.

6.3. Aplicații ale metodei potențialelor termodinamice

R.6.11. Entalpia specifică are expresia:

$$h = \frac{H}{m} = \frac{U + pV}{m} = u + p\mathrm{v} = u + \frac{\mathrm{p}}{\rho}, \qquad \text{(R.6.11.1)}$$

unde u şi h semnifică respectiv valorile specifice ale energiei interne şi entalpiei, iar $\mathrm{v} = 1/\rho$-volumul specific, egal cu inversul densității (ρ). Din relația de mai sus rezultă imediat

$$p = \frac{h-u}{\mathrm{v}} = (h-u)\rho \simeq 0{,}56 \text{ MPa}. \qquad \text{(R.6.11.2)}$$

R.6.12. Plecând de la expresia (6.11)

$$dF = -SdT - pdV = -pdV \qquad \text{(R.6.12.1)}$$

(cu dT=0) şi integrând, rezultă:

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV, \qquad \text{(R.6.12.2)}$$

cu p-presiunea gazului.

(a) Din ecuația de stare a gazului ideal se scoate expresia presiunii:

$$p = \frac{\nu RT}{V}, \qquad \text{(R.6.12.3)}$$

care se înlocuieşte în (R.6.12.2), obținându-se:

$$\Delta F = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(R.6.12.4)}$$

(b) Presiunea gazului real se scoate din relația (6.12.1), rezultând:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}. \qquad \text{(R.6.12.5)}$$

Înlocuind expresia de mai sus în (R.6.12.2) şi integrând, se găseşte:

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V - \nu b} dV + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu^2 a}{V^2} dV = -\nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \qquad \text{(R.6.12.6)}$$

Se observă că dacă în ultima relație coeficienții a şi b tind la zero, atunci se obține expresia (R.6.12.4), valabilă pentru gazul ideal. De altfel, ecuația de stare (6.12.1) se reduce la aceea a gazului ideal pentru corecțiile a şi b tinzând la zero.

R.6.13. Procesul fiind adiabatic, entropia rămâne constantă. Prin urmare, considerând un mol de gaz ideal, se poate scrie:

$$F = U - TS \to \Delta F = \Delta U - S\Delta T, \qquad \text{(R.6.13.1)}$$

sau

$$\Delta F = (C_V - S)\Delta T, \qquad \text{(R.6.13.2)}$$

unde $\Delta T = T_2 - T_1$ este diferența temperaturilor în cele două stări. Ea se poate explicita făcând apel la ecuația transformării adiabatice

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \qquad \text{(R.6.13.3)}$$

având forma

$$\Delta T = T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]. \qquad \text{(R.6.13.4)}$$

Înlocuind ultima relație în (R.6.13.2) și ținând cont de expresia căldurii molare izocore, $C_V = R/(\gamma-1)$, se obține:

$$S = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{\Delta F}{T_1 \left((V_1/V_2)^{\gamma-1} - 1 \right)}. \qquad \text{(R.6.13.5)}$$

R.6.14. Având în vedere relațiile (6.24)-(6.26), se poate scrie:

$$\mu(T,p) = g(T,p) = \frac{G}{\nu}, \qquad \text{(R.6.14.1)}$$

de unde rezultă egalitatea numerică $\mu = G$ pentru $\nu = 1$ mol. Să calculăm, prin urmare, funcția lui Gibbs pentru un mol de gaz perfect. Ea este dată de relația de definiție (6.15)

$$G = U + pV - TS = U + RT - TS, \qquad \text{(R.6.14.2)}$$

în care am ținut cont de ecuația de stare a gazului ideal, $pV = RT$. În relația de mai sus vom explicita energia internă:

$$U = C_V T + U_0 \qquad \text{(R.6.14.3)}$$

și entropia în variabile (T, p) (vezi relația (R.5.13.6)):

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_0, \qquad \text{(R.6.14.4)}$$

obținând:

$$G = C_p T(1 - T\ln T) + RT\ln p + F_0, \qquad \text{(R.6.14.5)}$$

cu $F_0 = U - TS_0$. Prin urmare, se poate scrie:

$$\mu(T,p) = C_p T(1 - T\ln T) + RT\ln p + F_0, \qquad \text{(R.6.14.6)}$$

sau

$$\mu(T,p) = \mu_0(T) + RT\ln p, \qquad \text{(R.6.14.7)}$$

cu $\mu_0(T) = C_p T(1 - \ln T) + F_0$.

*R.6.15. (a) Vom scrie succesiv:

$$\mu_a(T,p,x_z) = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_a} \right)_{T,p,\nu_z} = \mu_a{}^0(T,p) - \frac{\lambda \nu_z}{\nu_a + \nu_z} + \frac{\lambda \nu_a \nu_z}{(\nu_a + \nu_z)^2} +$$

$$+ RT\ln(1-x_z) + \nu_a RT \frac{1}{1-x_z} \frac{\nu_z}{(\nu_a+\nu_z)^2} - \nu_z RT \frac{1}{x_z} \frac{\nu_z}{(\nu_a+\nu_z)^2} = \text{.(R. 6.15.1)}$$

$$= \mu_a{}^0(T,p) - \lambda x_z{}^2 + RT\ln(1-x_z)$$

Pentru $x_z << 1$, relația de mai sus se poate aproxima cu

$$\mu_a(T,p,x_z) \approx \mu_a{}^0(T,p) - RTx_z. \qquad \text{(R. 6.15.2)}$$

(b) La echilibru, potențialele chimice ale moleculelor de apă din cele două incinte trebuie să fie egale:

$$\mu_a{}^0(T,p_0) = \mu_a(T,p,x_z). \qquad \text{(R. 6.15.3)}$$

(c) Volumul incintei cu soluția poate fi exprimat prin relația:

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=\nu_z\left(\frac{\partial \mu_z{}^0(T,p)}{\partial p}\right)_T+\nu_a\left(\frac{\partial \mu_a{}^0(T,p)}{\partial p}\right)_T\approx \qquad \text{(R. 6.15.4)}$$
$$\approx \nu_a\left(\frac{\partial \mu_a{}^0(T,p)}{\partial p}\right)_T$$

El rămâne constant la variația presiunii de la p_0 la p (apa este practic incompresibilă), prin urmare, având mici variații ale presiunii, $p-p_0 << p_0, p$, se poate scrie:

$$\mu_a{}^0(T,p)-\mu_a{}^0(T,p_0)\simeq\frac{V}{\nu_a}(p-p_0)=\frac{V}{\nu_a}\pi\,. \qquad \text{(R. 6.15.5)}$$

(d) Din relațiile (R. 6.15.2) și (R. 6.15.3) rezultă, la echilibru:

$$\mu_a{}^0(T,p_0)\approx\mu_a{}^0(T,p)-RTx_z \qquad \text{(R. 6.15.6)}$$

Comparând ultima relație cu (R. 6.15.5), rezultă:

$$\pi V\approx\nu_z RT\,. \qquad \text{(R. 6.15.7)}$$

Relația obținută ilustrează *legea lui van't Hoff*. Observați că forma ei este analoagă ecuației de stare a gazului ideal.

Fenomenul de osmoză joacă un rol extrem de important în procesele biotice din plante. Sub efectul presiunii osmotice, care în acest caz acționează împotriva forțelor gravitaționale, apa este adusă în frunzele copacilor, permițând astfel desfăşurarea proceselor vitale.

*R.6.16. (a) În relația (6.16.2) vom înlocui indicele 2 cu 1 şi pe x cu (1-x), rezultând:

$$\mu_1(T,p,x)=\mu_1{}^0(T,p)-\lambda(1-x)^2+RT\ln x\,. \qquad \text{(R. 6.16.1)}$$

(b) Vom generaliza relația (R. 6.15.3), scriind:

$$\mu_1(T,p,x_\alpha)=\mu_1(T,p,x_\beta) \qquad \text{(R. 6.16.2)}$$

şi

$$\mu_2(T,p,x_\alpha)=\mu_2(T,p,x_\beta)\,. \qquad \text{(R. 6.16.3)}$$

(c) Vom scrie condiția (R. 6.16.2) în funcție de (R. 6.16.1), sub forma:

$$-\lambda(1-x_\alpha)^2+RT\ln x_\alpha=-\lambda(1-x_\beta)^2+RT\ln x_\beta\,, \qquad \text{(R. 6.16.4)}$$

sau, ținând cont de egalitatea $x_\alpha+x_\beta=1$:

$$-\lambda(1-x_\alpha)^2+RT\ln x_\alpha=-\lambda x_\alpha{}^2+RT\ln(1-x_\alpha)\,. \qquad \text{(R. 6.16.5)}$$

Rezolvând ecuația de mai sus în raport cu T, rezultă:

$$T=-\frac{\lambda}{R}\frac{1-2x_\alpha}{\ln(1-x_\alpha)-\ln x_\alpha}=-\frac{\lambda}{R}f(x_\alpha)\,, \qquad \text{(R. 6.16.6)}$$

cu $f(x_\alpha)=\dfrac{1-2x_\alpha}{\ln(1-x_\alpha)-\ln x_\alpha}$. Condiția $T>0$ impune $\lambda<0$ (interacție repulsivă).

(d) Derivând funcția $f(x_\alpha)$, obținem:

$$\frac{df(x_\alpha)}{x_\alpha}=-\frac{(1-2x_\alpha)^2}{x_\alpha{}^2(1-x_\alpha)^2}\le 0\,.$$

Ea are valoarea maximă egală cu 1/2, în punctul x_c=1/2. Din (R. 6.16.6) rezultă imediat:

$$T_c=-\frac{\lambda}{2R}\,. \qquad \text{(R. 6.16.7)}$$

Aceasta este temperatura critică, deasupra căreia coexistența celor două faze nu mai este posibilă.

*R.6.17. (a) Ecuația diferențială a potențialului chimic (6.27), pentru un mol, are forma

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp = \tilde{V}dp\,, \qquad \text{(R. 6.17.1)}$$

întrucât temperatura este constantă.

În virtutea condiției de echilibru între vapori şi soluție şi având în vedere relația (6.17.1), potențialul chimic al vaporilor se poate scrie astfel:

$$\mu_g(T,p) = \mu_l(T,p,x_s) = \mu_l^{\,0}(T,p) + RT\ln x_s\,. \qquad \text{(R. 6.17.2)}$$

Înlocuind a doua relație în prima, vom scrie:

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_l^{\,0}}{\partial p}\right)_T dp + RT\frac{dx_s}{x_s}, \qquad \text{(R. 6.17.3)}$$

sau, cu ajutorul lui (R. 6.17.1):

$$\tilde{V}_g dp = \tilde{V}_l dp + RT\frac{dx_s}{x_s}. \qquad \text{(R. 6.17.4)}$$

Ultima relație se poate pune sub forma:

$$\left(\frac{dp}{dx_s}\right)_T = \frac{RT}{(\tilde{V}_g - \tilde{V}_l)x_s}. \qquad \text{(R. 6.17.5)}$$

(b) Având în vedere inegalitatea $\tilde{V}_l << \tilde{V}_g$ şi ținând seama de ecuația de stare a gazului ideal, $p\tilde{V}_g = RT$, relația (R. 6.17.5) devine:

$$\left(\frac{dp}{dx_s}\right)_T = \frac{p}{x_s}. \qquad \text{(R. 6.17.6)}$$

Integrând, după separarea variabilelor, ecuația de mai sus, se obține

$$p = const \cdot x_s\,. \qquad \text{(R. 6.17.7)}$$

Constanta se determină din condiția ca, în absența dizolvatului, presiunea vaporilor să fie egală cu cea a vaporilor solventului pur, p_0: $p(x_s = 1) = p_0$, din care rezultă *const*=p_0. Prin urmare, (R. 6.17.7) devine:

$$\frac{p}{p_0} = x_s\,. \qquad \text{(R. 6.17.8)}$$

(c) Ținând cont de ultima relație, se poate scrie:

$$\Delta p = p_0 - p = p_0(1 - x_s) = p_0 x_d\,, \qquad \text{(R. 6.17.9)}$$

sau

$$\frac{\Delta p}{p_0} = x_d\,. \qquad \text{(R. 6.17.10)}$$

Relația de mai sus exprimă *legea lui Raoult.*

*R.6.18. (a) Considerând setul de parametri de stare (l, T, τ), se poate scrie (Anexa 2):

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_l \left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau = -\frac{\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T}, \qquad \text{(R. 6.18.1)}$$

sau, ținând cont de (6.18.1) şi (6.18.2):

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau = -\frac{l}{T}\frac{1-(l_0/l)^3}{1+2(l_0/l)^3}. \qquad \text{(R. 6.18.2)}$$

După cum rezultă de mai sus, dacă şnurul este întins (l>l_0), atunci lungimea sa se va micşora la creşterea temperaturii; şi invers, la comprimare (l<l_0), lungimea lui va creşte odată cu temperatura.

(b) Considerând $\tau = \tau(l,T)$, se poate scrie:

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T dl + \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l dT \,. \qquad \text{(R. 6.18.3)}$$

Prin calcul se verifică imediat egalitatea:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T\right]_l = \left[\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l\right]_T = \frac{\alpha}{l_0}\left[1+2\left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right], \qquad \text{(R. 6.18.4)}$$

Prin urmare, expresia (R. 6.18.3) este o diferențială total exactă. Integrând-o și ținând cont de (6.18.1) și (6.18.2), vom obține:

$$\tau(l,T) = \int_{T_0}^{T} \frac{\alpha l}{l_0}\left[1-(l_0/l)^3\right]dT + \int_{l_0}^{l} \frac{\alpha T}{l_0}\left[1+2(l_0/l)^3\right]dl = \qquad \text{(R. 6.18.5)}$$

$$= \alpha T\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2}\right)$$

luând în prima integrrală $l=l_0$.

(c) Prin analogie cu relația

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \,, \qquad \text{(R. 6.18.6)}$$

vom scrie, ținând cont de (R. 6.18.5):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \tau - T\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l = \tau - T\frac{\alpha l}{l_0}\left[1-\left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right] = \qquad \text{(R. 6.18.7)}$$

$$= \alpha T\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2}\right) - \alpha T\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2}\right) = 0$$

Astfel am demonstrat că U nu depinde de l.

(d) Procesul fiind adiabatic, aplicând principiul I al termodinamicii, se poate scrie:

$$dU = C_l dT = -\delta L = \tau dl \,, \qquad \text{(R. 6.18.8)}$$

sau, apelând la (R. 6.18.5) :

$$C_l dT = \alpha T\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2}\right). \qquad \text{(R. 6.18.9)}$$

Separând mai sus variabilele și integrând, vom obține:

$$\ln\frac{T}{T_0} = \frac{\alpha}{C_l}\left(\frac{1}{2}\frac{l^2}{l_0} + \frac{l_0^2}{l} - \frac{3}{2}l_0\right), \qquad \text{(R. 6.18.10)}$$

sau

$$T = T_0 \exp\left[\frac{\alpha}{C_l}\left(\frac{1}{2}\frac{l^2}{l_0} + \frac{l_0^2}{l} - \frac{3}{2}l_0\right)\right]. \qquad \text{(R. 6.18.11)}$$

Având în vedere pe (R. 6.18.8), lucrul mecanic necesar pentru alungirea șnurului este egal cu

$$L = \int_{l_0}^{l} \tau dl = \int_{T_0}^{T} C_l dT = C_l(T - T_0) \,, \qquad \text{(R. 6.18.12)}$$

cu T dat de (R. 6.18.11).

R.6.19. (a) Luând $S = S(T,l)$, diferențiala entropiei la temperatură constantă va avea forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl \,. \qquad \text{(R. 6.19.1)}$$

Căldura elementară schimbată de șnur cu mediul exterior la variația lungimii sale cu dl va fi egală cu

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl \,. \qquad \text{(R. 6.19.2)}$$

Pentru calcularea derivatei parțiale de mai sus vom apela la energia liberă, a cărei diferențială o scriem sub forma:

$$dF = -SdT + f \cdot dl\,. \qquad \text{(R. 6.19.3)}$$

Din condiția de diferențială total exactă a lui dF rezultă egalitatea:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l. \qquad \text{(R. 6.19.4)}$$

Înlocuind expresia de mai sus în (R. 6.19.2), se obține:

$$\delta Q = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl\,. \qquad \text{(R. 6.19.5)}$$

(b) Din (R. 6.19.5) rezultă, ținând cont de condiția $\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T > 0$, că pentru $\delta Q>0$, avem $dl < 0$. Prin urmare, șnurul încălzit de va scurta, comportament opus celui al metalelor, care se dilată la încălzire.

(c) Considerând acum expresia completă a căldurii elementare în variabile (T, p):

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT\,, \qquad \text{(R. 6.19.6)}$$

vom observa că prima derivată parțială este dată de (R. 6.19.4), așa că o vom explicita pe a doua. Din ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$TdS = \delta Q = dU - f \cdot dl\,, \qquad \text{(R. 6.19.7)}$$

rezultă că se poate scrie:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l = C_l(T,l)\,. \qquad \text{(R. 6.19.8)}$$

Înlocuind ultima expresie, împreună cu (R. 6.19.4), în (R. 6.19.6), aceasta ia forma:

$$TdS = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl + C_l(T,l)dT = 0\,, \qquad \text{(R. 6.19.9)}$$

din care rezultă:

$$dT = \frac{T(\partial f/\partial T)_l}{C_l(T,l)} dl\,. \qquad \text{(R. 6.19.10)}$$

Întrucât avem $(\partial f/\partial T)_l > 0$, dT va avea același semn cu dl. Prin urmare, dacă șnurul este alungit adiabatic (reversibil), se va încălzi. Această situație se verifică experimental.

(d) Scriind pe dU ca potențial termodinamic:

$$dU = TdS + fdl \qquad \text{(R. 6.19.11)}$$

și ținând cont de (R. 6.19.9), rezultă expresia:

$$dU = C_l(T,l)dT + \left[-T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f\right] dl\,. \qquad \text{(R. 6.19.12)}$$

Identificând-o cu

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T dl\,, \qquad \text{(R. 6.19.13)}$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l = C_l(T,l) \text{ și } \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f(T,l)\,. \qquad \text{(R. 6.19.14)}$$

Derivatele parțiale ale lui dU fiind complet determinate de funcțiile $C_l(T,l)$ și $f = f(T,l)$, relația (R. 6.19.12) poate fi integrată, obținând expresia energiei interne $U = U(T,l)$, determinate până la o constantă.

Expresia (R. 6.19.12) trebuie să fie diferențială total exactă, ceea ce impune condiția:

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[-T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f\right]_l, \qquad \text{(R. 6.19.15)}$$

sau, după reducerea termenilor asemenea:

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_l. \qquad \text{(R. 6.19.16)}$$

Aceasta este limitarea impusă lui C_l.

(e)

i. Luând $f(T,l) = q(l)T$, rezultă imediat :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = q(l) \text{ şi } \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_l = 0, \qquad \text{(R. 6.19.17)}$$

iar (R. 6.19.16) conduce la

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = 0. \qquad \text{(R. 6.19.18)}$$

Aşadar, C_l nu depinde de l, ci numai de T.

(ii) Egalitatea $q(l) = a \cdot l$ şi prima relaţie din (R. 6.19.17) conduc la $f = a \cdot l \cdot T$. Înlocuind expresia lui f şi a lui C_l ($C_l = b$) în (R. 6.19.14), se obţine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l = b \text{ şi } \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0. \qquad \text{(R. 6.19.19)}$$

Integrând pe (R. 6.19.13), se găseşte:

$$U = b \cdot T + U_0 = b \cdot T, \qquad \text{(R. 6.19.20)}$$

luând constanta de integrare (U_0) egală cu zero.

Revenind acum la ecuaţia (R. 6.19.7), aceasta se poate scrie în forma

$$TdS = dU - a \cdot l \cdot Tdl. \qquad \text{(R. 6.19.21)}$$

Ţinând cont de (R. 6.19.20), din (R. 6.19.21) rezultă:

$$dS = b\frac{dU}{U} - a \cdot ldl. \qquad \text{(R. 6.19.22)}$$

Prin integrarea ultimei relaţii, se obţine expresia entropiei $S = S(U,l)$:

$$S = b \ln\frac{U}{U_0} - \frac{a}{2}(l^2 - l_0^2) + S_0, \qquad \text{(R. 6.19.23)}$$

cu S_0-entropia în starea determinată de parametrii U_0 şi l_0.

*R.6.20. Fie l, τ, T, S respectiv lungimea, tensiunea, temperatura şi entropia şnurului. Alegând $U = U(S,l)$, se poate scrie, prin analogie cu (6.1):

$$dU = TdS + \tau dl. \qquad \text{(R.6.20.1)}$$

Din relaţia de mai sus obţinem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \tau + T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T. \qquad \text{(R.6.20.2)}$$

Considerând acum $F = F(T,l)$, vom putea scrie, prin analogie cu (6.11):

$$dF = -SdT + \tau dl. \qquad \text{(R.6.20.3)}$$

Din condiţia de diferenţială totală exactă a lui dF rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l. \qquad \text{(R.6.20.4)}$$

Introducând expresia de mai sus în (R.6.20.2), se obţine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \tau - T\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l. \qquad \text{(R.6.20.5)}$$

Substituind mai sus pe $\tau = a(l)\cdot T$, rezultă imediat $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$, adică U nu depinde de l.

Să luăm acum $S = S(T,l)$. Diferențiind pe S (pentru condiții izoterme, dT=0) şi ținând cont de (R.6.20.4), vom avea succesiv:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = \frac{C_l}{T} dT - \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l dl = -a(l)\cdot dl \,, \quad (\text{R.6.20.6})$$

unde

$$C_l = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \qquad (\text{R.6.20.7})$$

reprezintă capacitatea calorică la lungime constantă. Din (R.6.20.6) rezultă imediat că, întrucât *a(l)* şi *dl* sunt ambele pozitive, vom avea $dS < 0$, deci entropia şnurului scade.

*R.6.21. Vom utiliza aceleaşi variabile de stare (l,τ,T,S) ca în problema precedentă, două dintre ele fiind independente, iar celelalte fiind funcții de primele. În aceste condiții, T, l şi S verifică relația (Anexa 2):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S \left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = -1 . \qquad (\text{R.6.21.1})$$

Scriind diferențiala energiei libere sub forma (R.6.20.3):

$$dF = -SdT + \tau dl \,, \qquad (\text{R.6.21.2})$$

şi punând condiția de diferențială totală exactă a membrului drept, se obține relația de tip Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l \text{ sau } \left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_l . \qquad (\text{R.6.21.3})$$

Pe de altă parte, între l, τ şi T există, de asemenea, o relație funcțională. Atunci, având în vedere pe (R.6.21.3), se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_\tau . \qquad (\text{R.6.21.4})$$

Introducînd ultima expresie în (R.6.21.1), obținem:

$$\frac{C_l}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S \left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_\tau = -1 . \qquad (\text{R.6.21.5})$$

Dar capacitatea calorică $C_l = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ şi $\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T$ sunt ambele pozitive, aşa încât din (R.6.21.5) rezultă

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_\tau < 0 . \qquad (\text{R.6.21.6})$$

Conform datelor problemei, derivata $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau$ este negativă, atunci din ultima relație va rezulta $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S > 0$, adică şnurul se încălzeşte ($dT > 0$) dacă este alungit ($dl > 0$) adiabatic.

CAPITOLUL 7
TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ A GAZELOR
-REZOLVĂRI-

7.1. Structura substanței

R.7.1. Aproximând moleculele cu niște bile sferice având diametrul D, aflate în contact una cu alta, volumul unei molecule va fi $v = \pi D^3/6$ și neglijând spațiile goale dintre ele, volumul unui mol va fi egal cu

$$V_\mu = vN_A = \frac{\pi D^3}{6} N_A, \qquad \text{(R.7.1.1)}$$

unde N_A reprezintă numărul lui Avogadro.

Pe de altă parte, volumul molar poate fi determinat din expresia densității substanței prin relația:

$$\rho = \frac{\mu}{V_\mu}. \qquad \text{(R.7.1.2)}$$

Eliminând V_μ din cele două relații, se obține:

$$D = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi N_A} \cdot \frac{\mu}{\rho}}. \qquad \text{(R.7.1.3)}$$

Aplicația numerică (cazul apei) conduce la $D=3{,}85\times10^{-10}$ m, adică $D\sim10^{-10}$ m.

R.7.2.

Metoda I

Considerăm un mol de gaz aflat în condiții normale, având moleculele așezate echidistant la distanța d; vom plasa fiecare moleculă în centrul unui cub imaginar având latura egală cu d (fig. R.7.2.1). În aceste

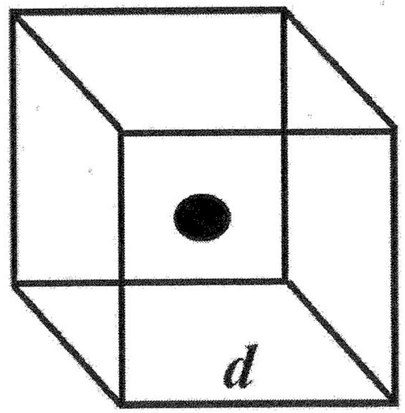


Fig. R.7.2.1

condiții, se poate scrie:

$$V_{\mu 0} = v \cdot N_A = d^3 \cdot N_A, \qquad \text{(R.7.2.1)}$$

unde v reprezintă volumul unui cub, iar $V_{\mu 0}$-volumul molar în condiții normale. Din ecuația de mai sus rezultă:

$$d = \left(\frac{V_{\mu 0}}{N_A}\right)^{1/3} = \frac{1}{n_0^{1/3}}, \qquad \text{(R.7.2.2)}$$

unde $n_0=N_A/V_{\mu 0}$ reprezintă concentrația de molecule în condiții normale (*numărul lui Loschmidt*). Ea se poate determina din ecuația termică de stare, $p_0=n_0kT_0$, scrisă pentru condițiile normale de temperatură și presiune, rezultând:

$$n_0 = \frac{p_0}{kT_0}, \qquad \text{(R.7.2.3)}$$

sau din relația

$$n_0 = \frac{N_A}{V_{\mu 0}}. \qquad \text{(R.7.2.4)}$$

Din ultimele trei relații se găsește:

$$d = \left(\frac{V_{\mu 0}}{N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{kT_0}{p_0}\right)^{1/3} \simeq 3{,}34\times 10^{-9}\ \text{m}. \qquad \text{(R.7.2.5)}$$

Prin urmare, d este de ordinul 10^{-9} m, cu un ordin de mărime mai mare decât diametrul molecular.

Metoda a II-a

Să ne imaginăm un cub cu latura l (fig. R.7.2.2), care conține un mol de gaz perfect, în condiții normale. Latura cubului este egală cu

$$l = \sqrt[3]{V_{\mu o}}, \qquad \text{(R.7.2.6)}$$

unde $V_{\mu 0}$ reprezintă volumul molar în condiții normale.

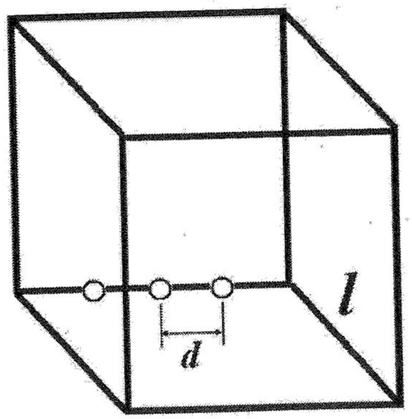


Fig. R.7.2.2

Luând în considerare numărul de molecule de pe o latură, N, se poate scrie:

$$l \cong N \cdot d. \qquad \text{(R.7.2.7)}$$

Dar N poate fi exprimat şi în funcție de numărul de molecule din cub:

$$N = \sqrt[3]{N_A}, \qquad \text{(R.7.2.8)}$$

aşa încât, substituind în relația (7.2.7) pe l din (7.2.6) şi pe N din (7.2.8), se obține:

$$d = \sqrt[3]{\frac{V_{\mu 0}}{N_A}} \cong 3{,}34\times 10^{-9}\text{m}, \qquad \text{(R.7.2.9)}$$

acelaşi rezultat ca în prima metodă.

R.7.3. Volumul molar se scoate din ecuația de stare Clapeyron-Mendeleev:

$$V_\mu = \frac{RT}{p} \simeq 24{,}62\times 10^{-3}\ \text{m}^3\times\text{mol}^{-1}. \qquad \text{(R.7.3.1)}$$

Notând cu V_g volumul golurilor dintre molecule, cu V_p-volumul ocupat de molecule şi cu V-volumul gazului, fracțiunea căutată se scrie sub forma:

$$\frac{V_g}{V} = \frac{V - V_p}{V} = 1 - \frac{V_p}{V}, \qquad \text{(R.7.3.2)}$$

unde fracțiunea care revine moleculelor are expresia:

$$\frac{V_p}{V} = \frac{\text{v}N_A}{V_\mu}, \qquad \text{(R.7.3.3)}$$

cu v-volumul unei molecule şi N_A-numărul lui Avogadro. Aşadar, se poate scrie:

$$\frac{V_g}{V} = 1 - \frac{\nu N_A}{V_\mu} \cong 0,9995 = 99,95\ \%. \qquad \text{(R.7.3.4)}$$

7.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare (presiunea gazului perfect)

R.7.4. Variația de impuls (în modul) a fotonului cu energia ε_i, incident normal la suprafața peretelui şi absorbit de acesta, este egală cu:

$$\Delta p_i = p_i = \frac{\varepsilon_i}{c}. \qquad \text{(R.7.4.1)}$$

Ținând cont că numărul fotonilor cu energia ε_i care ciocnesc în intervalul de timp Δt o suprafață de arie S a peretelui este egal cu o treime din cel al fotonilor cuprinşi într-un paralelipiped imaginar cu aria bazei S şi lungimea egală cu $c \cdot \Delta t$ (fig. R.7.4), impulsul transmis de aceştia peretelui va fi:

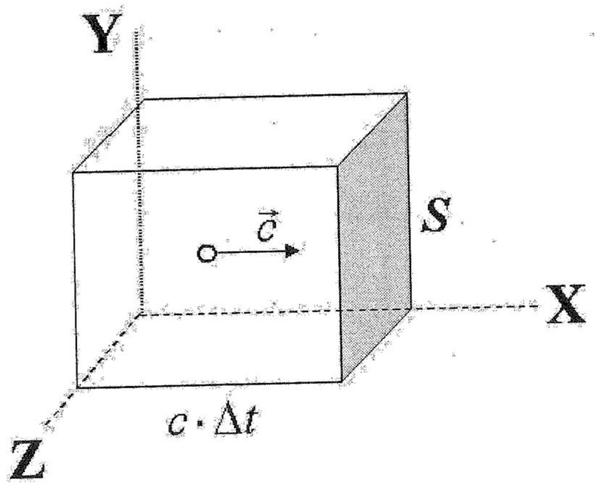


Fig. R.7.4

$$(\Delta p)_t = \sum_i N_i \Delta p_i = \frac{1}{3} cS\Delta t \sum_i n_i p_i = \frac{1}{3} S\Delta t \sum_i n_i \varepsilon_i, \qquad \text{(R.7.4.2)}$$

unde n_i reprezintă concentrația fotonilor de tip i. Împărțind relația de mai sus la Δt se obține forța medie de ciocnire la perete, care raportată la aria suprafeței, S, conduce la expresia presiunii (P) gazului de fotoni:

$$P = \frac{(\Delta p)_t}{S\Delta t} = \frac{1}{3} c \sum_i n_i p_i = \frac{1}{3} \sum_i n_i \varepsilon_i. \qquad \text{(R.7.4.3)}$$

Ultima relație se mai poate scrie sub forma:

$$P = \frac{1}{3} cn\overline{p} = \frac{1}{3} n\overline{\varepsilon} = \frac{1}{3} \frac{\overline{E}}{V} = \frac{1}{3} \overline{w}, \qquad \text{(R.7.4.4)}$$

unde $n=N/V$ este concentrația fotonilor din incintă, $\overline{E}$ -energia totală medie a gazului fotonic, iar $\overline{w}$ -densitatea volumică medie de energie a acestuia.

R.7.5. (1) Utilizând ecuația termică de stare a gazului ideal, se poate scrie:

$$p = \frac{N_0 kT}{V} = \frac{\nu RT}{V} = \frac{mRT}{\mu V} \simeq 1,7 \times 10^{-2}\ \text{atm}, \qquad \text{(R.7.5.1)}$$

unde N_0 reprezintă numărul inițial de molecule de gaz; ν, μ, m, T, V sunt respectiv numărul de moli, masa molară, masa, temperatura, volumul gazului, iar k şi R-contanta lui Boltzmann, respectiv constanta universală a gazului perfect.

(2) În acest caz, relația precedentă ia forma:

$$p = \frac{NkT}{V}, \qquad \text{(R.7.5.2)}$$

unde numărul total de particule (ioni + electroni) este egal cu:

$$N = N_{ioni} + N_{el} = 2N_0 + 8 \cdot 2N_0 = 18N_0 . \qquad \text{(R.7.5.3)}$$

Din ultimele două relații se obține:

$$p = \frac{18N_0 kT}{V} = \frac{18mRT}{\mu V} \simeq 9{,}2 \times 10^4 \text{ atm} . \qquad \text{(R.7.5.4)}$$

R.7.6. (1) Concentrația de particule se determină din ecuația termică de stare:

$$n = \frac{p}{kT}, \qquad \text{(R.7.6.1)}$$

cu valoarea numerică $n \simeq 7{,}25 \times 10^{24}$ m^{-3}. De aici rezultă imediat numărul total de particule, $N = n \cdot V = \frac{pV}{kT} \simeq 7{,}25 \times 10^{22}$.

(2) Numărul total de particule de iod este egal cu

$$N = N_m + N_a , \qquad \text{(R.7.6.2)}$$

unde N_m şi N_a semnifică respectiv numărul de molecule şi numărul de atomi la temperatura T. Din cele $N_0 = \frac{m}{\mu} N_A$ molecule de iod existente inițial, $N_d = \alpha \cdot N_0$ molecule disociază, dând naştere la $2N_d = 2\alpha N_0 = N_a$ atomi de iod şi rămânând $N_0 - N_d = (1-\alpha)N_0 = N_m$ molecule nedisociate. Înlocuind cele două expresii în (R.7.6.2), rezultă:

$$N = (1+\alpha)N_0 = N_0 = (1+\alpha)\frac{m}{\mu} N_A . \qquad \text{(R.7.6.3)}$$

Din ultima relație se determină gradul de disociere:

$$\alpha = \frac{N}{N_0} - 1 = \frac{\mu pV}{mRT} - 1 \simeq 22{,}2\ \% . \qquad \text{(R.7.6.4)}$$

(3) În absența disocierii, presiunea exercitată de gaz ar fi

$$p_0 = \frac{N_0 kT}{V}, \qquad \text{(R.7.6.5)}$$

în timp ce din cauza disocierii, ea devine

$$p = \frac{NkT}{V} = (1+\alpha)\frac{N_0 kT}{V} = (1+\alpha)p_0 , \qquad \text{(R.7.6.6)}$$

adică are loc o creştere a presiunii de $(1+\alpha \simeq 1{,}22)$ ori.

R.7.7. Presiunea exercitată de gaz pe o față oarecare a paletei conține doi termeni: unul datorat frânării moleculelor incidente (p_{inc}) şi altul condiționat de accelerarea moleculelor "reflectate" (p_{refl}). Atunci, pentru fața "rece" (cea argintată, care are aceeaşi temperatură cu a gazului), se poate scrie:

$$p = p_{inc} + p_{refl} , \qquad \text{(R.7.7.1)}$$

unde cei doi termeni sunt egali:

$$p_{inc} = p_{refl} = p/2 = nkT/2 . \qquad \text{(R.7.7.2)}$$

În mod analog, presiunea exercitată asupra feței "calde" (cea înnegrită, cu temperatura $T'=T+\delta T$) este egală cu:

$$p' = p'_{inc} + p'_{refl} , \qquad \text{(R.7.7.3)}$$

cei doi termeni având expresiile:

$$p'_{inc} = p_{inc} = nkT/2 , \qquad \text{(R.7.7.4)}$$

respectiv

$$p'_{refl} = nkT'/2 . \qquad \text{(R.7.7.5)}$$

Din relațiile de mai sus se obține:

$\Delta p = p' - p = nk(T'-T)/2 = (nkT/2)(T'/T-1) = (p/2)\delta T/T$.(R.7.7.6)

Înlocuind mai sus datele numerice, rezultă $\Delta p \approx 1{,}67\times10^{-6}$ Torr.

Forța de presiune este dirijată de la fața "caldă" înspre fața "rece", morişca mişcându-se cu fața argintată înainte.

R.7.8. Să considerăm un strat de aer elementar cu grosimea *dx*, situat la distanța *x* de geamul exterior (fig. R.7.8), în care concentrația de molecule

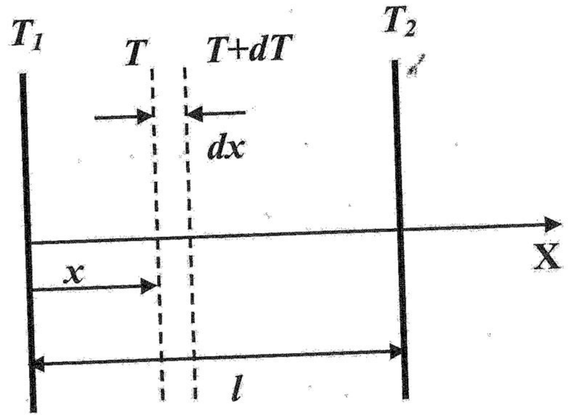


Fig. R.7.8

este $n(x)=n$ şi temperatura $T(x)=T$. Numărul moleculelor cuprinse în acest strat este:

$$dN = n \cdot Sdx\,, \qquad \text{(R.7.8.1)}$$

unde S=2 m^2 este aria suprafeței ferestrei. Concentrația n se obține din ecuația termică de stare a gazului perfect aplicată stratului elementar:

$$n = \frac{p_0}{kT}. \qquad \text{(R.7.8.2)}$$

Temperatura T este funcție liniară în x, aşa încât se poate scrie $T(x) = ax + b$; a şi b se determină punând condițiile: $T(x=0)=T_1$ şi $T(x=l)=T_2$, cu l-distanța dintre geamuri, rezultând:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{l}x\,. \qquad \text{(R.7.8.3)}$$

Eliminând pe n şi T din ecuațiile (7.8.1)-(7.8.3) şi integrând apoi expresia lui dN pe cuprinsul întregii ferestre, se obține numărul total de molecule:

$$N = \frac{p_0 Sl}{k(T_2 - T_1)}\ln\frac{T_2}{T_1} \simeq 2{,}16\times10^{25}\,. \qquad \text{(R.7.8.4)}$$

Masa aerului rezultă imediat din ultima relație: $m = (\mu/N_A)N \simeq 1{,}037$ kg .

Energia internă a gazului din stratul elementar considerat este egală cu energia cinetică a moleculelor, respectiv:

$$dU = \overline{\varepsilon_c}dN = \frac{i}{2}kT \cdot dN\,, \qquad \text{(R.7.8.5)}$$

unde $\overline{\varepsilon_c} = i/2kT$ reprezintă energia cinetică medie a unei molecule de aer, cu i=5 (aerul poate fi considerat gaz biatomic).

Din ecuațiile (R.7.8.5), precum şi (R.7.8.1)- (R.7.8.3) se obține, prin integrare:

$$U = \int_0^l \frac{i}{2}p_0 Sdx = \frac{5}{2}pSl \simeq 1{,}27\times10^5\,J\,. \qquad \text{(R.7.8.6)}$$

7.3. Viteza mişcării termice a moleculelor

R.7.9. Energia cinetică medie a particulei de ceață este egală cu:

$$\overline{\varepsilon_c} = \frac{i}{2}kT = \frac{3}{2}kT \approx 5,6 \cdot 10^{-21} J\,, \qquad \text{(R.7.9.1)}$$

unde $i = 3$ reprezintă numărul gradelor de libertate ale particulei.

La rândul său, viteza pătratică medie se calculează din formula:

$$\mathrm{v}_{pm} = \sqrt{\overline{\mathrm{v}^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 4,7 \times 10^{-3}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}\,, \qquad \text{(R.7.9.2)}$$

unde $m=(\pi d^3/6)\cdot\rho\approx 5,2\times10^{-16}$ kg este masa particulei cu diametrul d şi densitatea $\rho\approx 10^3$ kg/m^3.

Impulsul pătratic mediu se obține din datele de mai sus:

$$p_{pm} = \sqrt{\overline{p^2}} = m\sqrt{\overline{\mathrm{v}^2}} = m\mathrm{v}_{pm} \approx 2,4 \times 10^{-18}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}\,. \qquad \text{(R.7.9.3)}$$

R.7.10. Viteza sunetului într-un fluid este legată de modulul de compresibilitate adiabatic, K_{ad}, şi de densitatea fluidului ρ, conform relației generale:

$$c = \sqrt{\frac{K_{ad}}{\rho}}\,. \qquad \text{(R.7.10.1)}$$

Modulul de compresibilitate adiabatic este definit prin formula

$$K_{ad} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad}\,, \qquad \text{(R.7.10.2)}$$

în care derivata parțială se calculează din ecuația transformării adiabatice a gazului ideal, în variabile (p, V): pV^γ=const. Ținând cont şi de ecuația de stare a gazului ideal, $pV=\nu RT$, se obține:

$$K_{ad} = \gamma p\,. \qquad \text{(R.7.10.3)}$$

Substituind expresia (R.7.10.3) în (R.7.10.1) şi ținând cont de ecuația de stare, rezultă:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}} \cdot \mathrm{v}_{pm}\,. \qquad \text{(R.7.10.4)}$$

Din relația de mai sus, se obține formula cerută:

$$\mathrm{v}_{pm} = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \cdot c\,. \qquad \text{(R.7.10.5)}$$

R.7.11. Din expresia legii conservării energiei totale a gazului scrisă pentru stările 1 (sistemul în mişcare) şi 2 (sistemul în repaus):

$$U_1 + \frac{mu^2}{2} = U_2\,, \qquad \text{(R.7.11.1)}$$

în care se substituie $m=Nm_0$ şi $U=(i/2)NkT$, cu m-masa gazului, m_0-masa unei molecule, N-numărul de molecule şi i-numărul gradelor de libertate, rezultă variația temperaturii sale, $\Delta T=T_2-T_1$, la oprire:

$$\Delta T = \frac{m_0 u^2}{ik}\,. \qquad \text{(R.7.11.2)}$$

Utilizând expresia mediei pătratului vitezei termice:

$$\mathrm{v}_T{}^2 = \overline{\mathrm{v}^2} = \frac{3kT}{m_0}\,, \qquad \text{(R.7.11.3)}$$

se obține imediat:

$$\Delta\left(v_T^{\,2}\right)=\frac{3k}{m_0}\Delta T\,. \qquad \text{(R.7.11.4)}$$

Înlocuind în ultima relație pe (R.7.11.2), se găsește:

$$\Delta\left(v_T^{\,2}\right)=\frac{3}{i}u^2\,. \qquad \text{(R.7.11.5)}$$

Particularizând expresia de mai sus pentru cele două cazuri, se obține:

(a) i=3 și $\Delta\left(v_T^{\,2}\right)=u^2$;

(b) i=5 și $\Delta\left(v_T^{\,2}\right)=0,6u^2$.

7.4. Energia internă. Călduri specifice

R.7.12. Fie m masa inițială a oxigenului (nedisociat). Din cei $\nu_0=m/\mu$ moli de oxigen biatomic, rezultă prin disociere $\nu'=2\alpha m/\mu$ moli de oxigen monoatomic și $\nu''=(1-\alpha)m/\mu$ moli de oxigen biatomic, adică un număr total de $\nu=\nu'+\nu''=(1+\alpha)m/\mu$ moli de oxigen parțial disociat. Masa molară echivalentă a amestecului (μ_{ech}) se determină din condiția

$$(1+\alpha)\frac{m}{\mu}=\frac{m}{\mu_{ech}}, \qquad \text{(R.7.12.1)}$$

rezultând:

$$\mu_{ech}=\frac{\mu}{1+\alpha}\,. \qquad \text{(R.7.12.2)}$$

Pentru a încălzi amestecul cu ΔT grade, este necesară căldura

$$Q=2\alpha\frac{m}{\mu}C_p'\Delta T+(1-\alpha)\frac{m}{\mu}C_p''\Delta T=(1+\alpha)\frac{m}{\mu}C_p\Delta T\,, \qquad \text{(R.7.12.3)}$$

unde C_p' și C_p'' reprezintă căldurile molare izobare ale oxigenului atomic, respectiv molecular, iar $C_p=\mu_{ech}\cdot c_p$ este căldura molară izobară a amestecului. Ținând cont de acestea, din (R.7.12.3) rezultă ecuația:

$$2\alpha C_p'+(1-\alpha)C_p''=\mu c_p, \qquad \text{(R.7.12.4)}$$

din care se obține:

$$\alpha=\frac{\mu c_p-C_p''}{2C_p'-C_p''}. \qquad \text{(R.7.12.5)}$$

Luând în calcul valorile numerice μc_p=30,4 J/(mol·K), $C_p'=\frac{5}{2}R\simeq 20,8$ J/(mol·K) și $C_p''=\frac{7}{2}R\simeq 29,1$ J/(mol·K), din (R.7.12.5) se găsește α=0,104=10,4 %.

*R.7.13. Notând cu T_1 și T_2 temperaturile aerului și, respectiv, suprafeței avionului, cu m_0-masa moleculei de aer, cu v-viteza avionului (v≈c-viteza sunetului), se poate scrie, din considerente enegetice:

$$\frac{5}{2}kT_1+\frac{m_0v^2}{2}\geq\frac{5}{2}kT_2\,. \qquad \text{(R.7.13.1)}$$

Din relația de mai sus rezultă:

$$T_2\leq T_1+\frac{m_0v^2}{5k}\simeq T_1+\frac{\mu v^2}{5R}\approx 334\ \text{K} \qquad \text{(R.7.13.2)}$$

(circa 60 °C).

R.7.14. La temperaturi comparabile cu temperatura camerei, o moleculă de gaz prezintă 3 grade de libertate de translație și 2 sau 3 de rotație (după cum este liniară sau neliniară), în total 5 sau 6 grade de

libertate. Aportul fiecărui grad de libertate în căldura molară este de $\frac{1}{2}k \cdot N_A = \frac{1}{2}R$, aşa încât rezultă o căldură moară izocoră de $(5/2)R$ sau $3R$. În cazul corpului solid, gradele de libertate se referă la vibraţiile reţelei; aportul fiecărei vibraţii în căldura molară este egal cu $\frac{R}{2}+\frac{R}{2}=R$, la temperaturi $T>h\nu/k$, unde ν reprezintă frecvenţa oscilaţiilor. Dată fiind frecvenţa joasă a vibraţiilor reţelei, condiţia de mai sus este întru totul satisfăcută la temperatura camerei sau la temperaturi mai ridicate. Căldura molară va fi egală cu $3nR$, unde n reprezintă numărul de atomi din moleculă.

Este de aşteptat, astfel, o căldură molară a corpului solid mai mare decât cea a gazului, de exemplu, în cazul n=2, cu aproximativ $3{,}5R$.

Consideraţii analoage pot fi aplicate şi în cazul lichidelor.

R.7.15. Fiecare atom din moleculă are 3 grade de libertate. Dacă moleculele formează corpul solid, atunci atomii vor fi "constrânşi" să efectueze mici oscilaţii în jurul poziţiilor de echilibru. În conformitate cu teorema echipartiţiei energiei pe grade de libertate, fiecărui grad de libertate îi revine energia cinetică medie $(1/2)kT$. Întrucât, în cazul oscilaţiilor armonice, energia cinetică medie este egală cu cea potenţială medie, rezultă că energia totală medie ce revine unui atom este egală cu $3\cdot kT=3kT$. Dacă molecula conţine n atomi, atunci energia pe o moleculă este de $3nkT$ şi, prin urmare, căldura molară va fi egală cu $3nR$. Se găseşte, astfel, $C_V=6R$ pentru compuşii de tipul AB şi $C_V=9R$, în cazul compuşilor de tipul AB_2.

*R.7.16. Molecula de hidrogen prezintă în total 6 grade de libertate: 3 grade de libertate pentru mişcarea de translaţie, 2 pentru cea de rotaţie şi 1 de oscilaţie. Dacă se neglijează forţele de interacţiune dintre moleculele de gaz, atunci mişcarea de translaţie a acestora poate fi considerată o mişcare liberă, în virtutea inerţiei. Această mişcare nu este cuantificată, energia sa putând lua orice valoare. Dimpotrivă, mişcările de rotaţie şi de vibraţie sunt cuantificate-energiile lor pot lua numai un şir discret de valori.

La temperaturi obişnuite, energia de vibraţie ia valori (cuantificate) mari în comparaţie cu energia cinetică medie de translaţie a moleculelor, $(3/2)kT$. Mişcarea termică a moleculelor este prea slabă pentru a putea excita moleculele de pe nivelul energetic de vibraţie inferior, pe un nivel de vibraţie superior; marea majoritate a moleculelor ocupă nivelul inferior de vibraţie. În aceste condiţii, energia de vibraţie este aproape independentă de temperatură şi, prin urmare, căldura molară a gazului nu este influenţată de acest tip de mişcare.

Valorile (cuantificate) pe care le ia energia de rotaţie sunt, de regulă, mult mai mici decât valorile corespunzătoare pentru mişcarea de vibraţie. De aceea, chiar la temperaturi obişnuite, sunt excitate toate rotaţiile cuantificate posibile ale moleculelor. Fiecărui grad de libertate de rotaţie îi revine aproximativ aceeaşi energie medie ca în cazul translaţiei, $(1/2)kT$. De aici şi rezultă $C_V=(5/2)R$, la temperaturi comparabile cu cea a camerei. Dacă însă temperatura gazului este atât de coborâtă, încât energia termică a moleculelor are valori mici în comparaţie cu distanţele dintre nivelele energetice de rotaţie, atunci nu se vor mai excita rotaţiile pe nivelele superioare şi gradele de libertate de rotaţie nu vor exercita nici o influenţă

asupra căldurii molare a gazului. Hidrogenul va începe să se comporte ca un gaz monoatomic (C_V=3R/2).

7.5. Gazul ideal sub acțiunea unui câmp de forțe conservativ

R.7.17. Înlocuind în formula barometrică,

$$n = n_0 e^{-mgh/kT}, \qquad \text{(R.7.17.1)}$$

pe n cu n_0/e, rezultă:

$$h_0 = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{\mu g}, \qquad \text{(R.7.17.2)}$$

unde R este constanta universală a gazului perfect, iar m-masa moleculară a gazului. Substituind în relația de mai sus valorile numerice din enunț, se obține $h_0 \cong 8{,}8$ km.

R.7.18. Considerând, cu bună aproximație, câmpul gravitațional ca fiind uniform (g=9,8 m/s^2), concentrația particulelor de praf pe direcția Z verticală respectă distribuția barometrică:

$$n = n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \qquad \text{(R.7.18.1)}$$

Diferențiind relația de mai sus, se obține:

$$dn = -n_0 \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz, \qquad \text{(R.7.18.2)}$$

sau, ținând seama de (R.7.18.1):

$$dn = -\frac{kT}{mg} n dz. \qquad \text{(R.7.18.3)}$$

Din ultima ecuație rezultă legătura dintre variația coordonatei, dz și variația corespunzătoare a concentrației, dn, sub forma:

$$dz = -\frac{kT}{mg}\frac{dn}{n}. \qquad \text{(R.7.18.4)}$$

Semnul minus indică scăderea concentrației particulelor de praf, cu înălțimea. Omițându-l și trecând la variații finite, se poate scrie:

$$\Delta z = \frac{kT}{mg} \cdot \frac{\Delta n}{n}. \qquad \text{(R.7.18.5)}$$

Înlocuind în relația de mai sus valorile numerice, se găsește Δz=4,22 mm. Rezultatul obținut indică o variație foarte pronunțată a concentrației particulelor de praf cu înălțimea.

R.7.19. Concentrațiile celor două gaze la altitudinea h sunt date de relațiile:

$$n_1 = n_{01} e^{-\frac{m_1 gh}{kT}}; \; n_2 = n_{02} e^{-\frac{m_2 gh}{kT}}, \qquad \text{(R.7.19.1)}$$

cu

$$\frac{n_{01}}{n_{02}} = k_0. \qquad \text{(R.7.19.2)}$$

Din relațiile anterioare se obține:

$$k_h = \frac{n_1}{n_2} = k_0 e^{\frac{(m_2 - m_1)gh}{kT}}. \qquad \text{(R.7.19.3)}$$

Înlocuind în (R.7.19.3) k_h=2k_0 și logaritmând, rezultă:

$$\frac{(m_2 - m_1)gh}{kT} = \ln 2. \qquad \text{(R.7.19.4)}$$

Din ultima relație se obține:

$$h=\frac{kT\ln 2}{(m_2-m_1)g}=\frac{RT\ln 2}{(\mu_2-\mu_1)g}\simeq 6{,}17\ \text{km}. \qquad \text{(R.7.19.5)}$$

R.7.20. (a) Distribuția în înălțime a particulelor se supune distribuției barometrice, după legea:

$$n=n_0\exp\left(-\frac{m_a gz}{kT}\right), \qquad \text{(R.7.20.1)}$$

unde m_a este masa aparentă a particulei, egală cu $m_a=m-\rho_l \cdot v=2{,}2\times10^{-17}$ kg. Punând în (R.7.20.1), $n=n_0/2$, rezultă, prin logaritmare:

$$h=z=\frac{kT}{m_a g}\ln 2\simeq 12{,}3\ \mu\text{m}. \qquad \text{(R.7.20.2)}$$

(b) Efectuând, cu ajutorul relației (R.7.20.1), raportul concentrațiilor pentru două niveluri, z_1 și z_2, se obține:

$$\frac{n_2}{n_1}=\exp\left[-\frac{m_a g}{kT}(z_2-z_1)\right]=\exp\left(-\frac{m_a gN_A}{RT}h\right), \qquad \text{(R.7.20.3)}$$

unde $k=R/N_A$ este constanta lui Boltzmann, iar (z_2-z_1) este egal cu h. Logaritmând ultima relație, rezultă:

$$N_A=\frac{RT\ln(n_1/n_2)}{m_a gh}. \qquad \text{(R.7.20.4)}$$

În conformitate cu expresia obținută, numărul lui Avogadro (N_A) se poate determina dacă se măsoară raportul concentrațiilor suspensiei în două poziții, între care se măsoară diferența de nivel, cunoscându-se caracteristicile suspensiei și lichidului.

(c) Utilizând pentru N_A expresia (R.7.20.4), în care se înlocuiește $n_1/n_2=2$, adică:

$$N_A=\frac{RT\ln 2}{m_a gh}, \qquad \text{(R.7.20.5)}$$

și aplicând metoda diferențialei logaritmice, se obține eroarea relativă maximă, sub forma:

$$\frac{\Delta N_A}{N_A}=\frac{\Delta R}{R}+\frac{\Delta g}{g}+\frac{\Delta T}{T}+\frac{\Delta m_a}{m_a}+\frac{\Delta h}{h}. \qquad \text{(R.7.20.6)}$$

Prin urmare, eroarea de măsurare a înălțimii trebuie să fie $\Delta h<0{,}03h=0{,}369$ $\mu\text{m}\simeq 0{,}37$ μm.

R.7.21. Vom scrie legea de distribuție Boltzmann sub forma:

$$\frac{dn(z)}{n}=A\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz, \qquad \text{(R.7.21.1)}$$

unde m este masa unei molecule de aer, iar A este o constantă care se determină din condiția de normare:

$$A\int_0^\infty\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz=1. \qquad \text{(R.7.21.2)}$$

Atunci distribuția (R.7.21.1) ia forma:

$$\frac{dn(z)}{n}=\frac{\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)}{\int_0^\infty\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz}. \qquad \text{(R.7.21.3)}$$

Cu ajutorul lui (R.7.21.3), se poate calcula acum înălțimea medie a atmosferei:

$$\overline{h} = \overline{z} = \frac{1}{n}\int_0^\infty z dn(z) = \frac{\int_0^\infty z \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}. \qquad \text{(R.7.21.4)}$$

Integrala de la numitor se calculează direct:

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = -\frac{kT}{mg}\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)\Big|_0^\infty = \frac{kT}{mg}. \qquad \text{(R.7.21.5)}$$

Integrala de la numărător se calculează prin părți, rezultând:

$$\int_0^\infty z \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = -\frac{kT}{mg} z \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)\Big|_0^\infty + \frac{kT}{mg}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 \qquad \text{(R.7.21.6)}$$

Substituind ultimele două expresii în relația (R.7.21.4), se obține:

$$\overline{h} = \overline{z} = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{\mu g} \simeq 7{,}34 \text{ km}. \qquad \text{(R.7.21.7)}$$

Procedând în mod analog pentru z^2,se poate scrie:

$$\overline{h^2} = \overline{z^2} = \frac{\int_0^\infty z^2 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}. \qquad \text{(R.7.21.8)}$$

Făcând substituția $mgz/kT=x$, integrala de la numărător se rezolvă cu ajutorul funcțiilor Γ ale lui Euler (7.37):

$$\int_0^\infty z^2 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = \left(\frac{kT}{mg}\right)^3 \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = \left(\frac{kT}{mg}\right)^3 \Gamma(3) = 2\left(\frac{kT}{mg}\right)^3. \qquad \text{(R.7.21.9)}$$

Înlocuind relațiile (R.7.21.5) şi (R.7.21.9) în (R.7.21.8), se obține:

$$\overline{h^2} = \overline{z^2} = 2\left(\frac{kT}{mg}\right)^2, \qquad \text{(R.7.21.10)}$$

de unde rezultă, în final:

$$h_{pm} = \sqrt{\overline{h^2}} = \frac{kT}{mg}\sqrt{2} = \frac{RT}{\mu g}\sqrt{2} = \overline{h}\sqrt{2} \approx 10{,}38 \text{ km}. \qquad \text{(R.7.21.11)}$$

R.7.22. Vom scrie legea de distribuție Boltzmann sub forma (R.7.21.1):

$$\frac{dn(z)}{n} = Ae^{-\frac{mgz}{kT}} dz, \qquad \text{(R.7.22.1)}$$

în care constanta A se determină din condiția de normare:

$$\int \frac{dn(z)}{n} = A\int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = 1. \qquad \text{(R.7.22.2)}$$

Atunci probabilitatea ca o moleculă să aibă coordonata z în intervalul (z, $z+dz$) va fi egală cu:

$$dw = \frac{dn(z)}{n} = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}. \qquad \text{(R.7.22.3)}$$

Cu ajutorul relației precedente, se poate calcula energia potențială medie a moleculelor:

$$\overline{U} = \frac{1}{n}\int U dn = \frac{1}{n}\int_0^h mgz dn(z) = \int_0^h mgz \frac{dn(z)}{n} = \frac{\int_0^h mgz \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}. \qquad \text{(R.7.22.4)}$$

Utilizând variabila adimensională *mgz/kT*, integrala de la numitor devine:

$$\int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \frac{kT}{mg} \int_0^{mgh/kT} e^{-x} dx = \frac{kT}{mg}\left(1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}\right). \qquad \text{(R.7.22.5)}$$

La rândul său, integrala de la numărător ia forma:

$$\int_0^h mgz \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \frac{(kT)^2}{mg} \int_0^{mgh/kT} xe^{-x} dx =$$

$$= \frac{(kT)^2}{mg}\left(-xe^{-x}\Big|_0^{\frac{mgh}{kT}} + \int_0^{mgh/kT} e^{-x} dx\right) = \frac{(kT)^2}{mg}\left[1 - \left(\frac{mgh}{kT} + 1\right) \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}\right]. \qquad \text{(R.7.22.6)}$$

Înlocuind acum pe (R.7.22.5) şi (R.7.22.6) în (R.7.22.4), se obţine, la final:

$$\bar{U} = kT\left(1 - \frac{mgh/kT}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1}\right). \qquad \text{(R.7.22.7)}$$

R.7.23. Probabilitatea ca o moleculă să se găsească în elementul de volum $dV=2\pi hrdr$ se poate scrie sub forma:

$$\frac{dn}{n} = Ae^{-\frac{U}{kT}} dV, \qquad \text{(R.7.23.1)}$$

în care A este o constantă care se determină din condiţia de normare:

$$A\int e^{-\frac{U}{kT}} dV = 1. \qquad \text{(R.7.23.2)}$$

Energia potenţială de rotaţie a moleculei, U, se determină prin relaţia:

$$U = \int_r^0 m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2 = U(r), \qquad \text{(R.7.23.3)}$$

Cu ajutorul ultimelor două relaţii, distribuţia radială a moleculelor, rezultată din (R.7.23.1), va fi descrisă de relaţia:

$$\frac{dn(r)}{n} = \frac{e^{-\frac{U}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dV} = \frac{e^{-\frac{U(r)}{kT}} rdr}{\int_0^R e^{-\frac{U(r)}{kT}} rdr} = \frac{e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} rdr}{\int_0^R e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} rdr} = f(r) \cdot 2\pi hrdr, \qquad \text{(R.7.23.4)}$$

în care

$$f(r) = \frac{1}{2\pi h} \cdot \frac{e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}}{\int_0^R e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} rdr} \qquad \text{(R.7.23.5)}$$

reprezintă funcţia de distribuţie radială căutată.

Utilizând relaţia (R.7.23.4), se poate calcula energia potenţială de rotaţie medie a moleculelor:

$$\bar{U} = \frac{1}{n}\int U dn = \frac{-\int_0^R \frac{m\omega^2 r^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} rdr}{\int_0^R e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} rdr}. \qquad \text{(R.7.23.6)}$$

Făcând substituţia $m\omega^2 r^2/2kT=x$, integrala de la numitor se calculează imediat, obţinându-se:

$$\int_0^R e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} rdr = \frac{kT}{m\omega^2} \int_0^{m\omega^2 R^2/2kT} e^x dx = \frac{kT}{m\omega^2}\left(e^{-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1\right). \qquad \text{(R.7.23.7)}$$

Integrala de la numărător se efectuează prin părţi, rezultând:

$$\int_0^R \frac{m\omega^2 r^2}{2} e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} r dr = \frac{(kT)^2}{m\omega^2} \int_0^{m\omega^2 R^2/2kT} x e^x dx =$$

$$= \frac{(kT)^2}{m\omega^2}\left[x e^x \Big|_0^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}} - e^x \Big|_0^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}} \right] = \frac{(kT)^2}{m\omega^2}\left[\left(\frac{m\omega^2R^2}{2kT} - 1 \right) \cdot e^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}} + 1 \right]. \quad \text{(R.7.23.8)}$$

Înlocuind ultimele două relații în (R.7.23.6), se găseşte:

$$\bar{U} = kT \frac{\left(\frac{m\omega^2R^2}{2kT} - 1 \right) \cdot e^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}} + 1}{1 - e^{-\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}} = kT \left(1 - \frac{m\omega^2R^2/2kT}{1 - e^{-\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}} \right). \quad \text{(R.7.23.9)}$$

R.7.24. Enegia mecanică se compune din energiile cinetică (E_c) şi potențială (U), considerate pentru toate moleculele din vas. Admițând valabilitatea teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate, energia cinetică are forma:

$$E_c = N \cdot \frac{i}{2} kT, \quad \text{(R.7.24.1)}$$

unde i este numărul gradelor de libertate, iar N-numărul total de molecule, având expresia $N = pV/kT$, cu $V = \pi R^2 h$ volumul cilindrului.

Energia potențială va cuprinde un termen gravitațional (relația (R.7.22.7)) şi unul de rotație (relația (R.7.23.9)), aşa încât poate fi scrisă sub forma:

$$U = N\bar{U}_g + N\bar{U}_r = NkT\left(1 - \frac{mgh/kT}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1} \right) +$$

$$+NkT\left(1 - \frac{m\omega^2R^2/2kT}{1 - e^{-\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}} \right) = NkT\left(2 - \frac{mgh/kT}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1} - \frac{m\omega^2R^2/2kT}{1 - e^{-\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}} \right). \quad \text{(R.7.24.2)}$$

Însumând relațiile de mai sus, se obține energia mecanică a gazului:

$$E = E_c + U = NkT\left(\frac{i}{2} + 2 - \frac{mgh/kT}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1} - \frac{m\omega^2R^2/2kT}{1 - e^{-\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}} \right). \quad \text{(R.7.24.3)}$$

R.7.25. În conformitate cu formula lui Boltzmann, distribuția radială a particulelor va fi descrisă de relația:

$$n(r) = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p(r)}{kT}}, \quad \text{(R.7.25.1)}$$

unde $n(r)$ este concentrația particulelor la distanța r de axa de rotație, n_0=$n(0)$-concentrația lor pe axa de rotație, iar ε_p-energia potențială a unei molecule în câmpul forțelor de rotație. Aceasta din urmă se calculează după definiție:

$$\varepsilon_p = \int_r^0 m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2, \quad \text{(R.7.25.2)}$$

cu ω-viteza unghiulară a centrifugii, iar m-masa unei molecule. Ținând cont de cele două relații, distribuția radială a particulelor în centrifugă capătă forma:

$$n(r) = n_0 \cdot e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}. \quad \text{(R.7.25.3)}$$

R.7.26. Vom considera temperatura constantă de-alungul tubului. Pentru un elment de volum cu grosimea *dx*, situat la distanța *x* de axa de rotație (figura R.7.26), ecuația de mișcare se poate scrie sub forma:

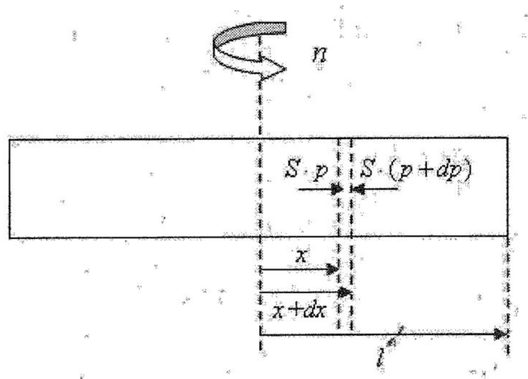


Fig. R.7.26

$$(p+dp)S - pS = a(x)\cdot dm\,, \qquad \text{(R.7.26.1)}$$

în care $a(x)=\omega^2 x$ este accelerația centripetă, iar *dm* este masa acestuia, egală cu $dm=\rho S dx$, cu $\rho = p\mu / RT$ -densitatea corespunzătoare a gazului. Înlocuind expresiile de mai sus în (R.7.26.1), se obține ecuația

$$dp = \frac{\mu\omega^2}{RT}\, p\cdot x dx \text{ sau } \frac{dp}{p} = \frac{\mu\omega^2}{RT} x dx\,, \qquad \text{(R.7.26.2)}$$

care prin integrare, conduce la:

$$\int_{p(0)}^{p} \frac{dp}{p} = \frac{\mu\omega^2}{RT}\int_0^x x dx \text{ sau } p = p(0)\cdot\exp\left(\frac{\mu\omega^2 x^2}{2RT}\right), \qquad \text{(R.7.26.3)}$$

unde $\omega = 2\pi n$ este viteza unghiulară, iar $p(0)$ reprezintă presiunea în centrul tubului. Legea de distribuție obținută este valabilă în ambele cazuri. Numai valoarea presiunii în centru este diferită.

(1) Scriind relația (R.7.26.3) la capetele tubului, se obține:

$$H = p(0)\cdot\exp\left(\frac{\mu\omega^2 l^2}{2RT}\right), \text{ sau } p(0) = H\exp\left(-\frac{\mu\omega^2 l^2}{2RT}\right), \text{(R.7.26.4)}$$

cu o valoare numerică $p(0)$=691 Torr. Dacă substituim acum expresia (R.7.26.4) în (R.7.26.3), legea de distribuție se explicitează ca

$$p = H\exp\left(\frac{\mu\omega^2(x^2-l^2)}{2RT}\right). \qquad \text{(R.7.26.5)}$$

(2) Masa gazului conținut în tub se poate obține prin integrare,

$$m = 2\int_0^l \rho\cdot S dx = 2S\rho(0)\int_0^l \exp\left(\frac{\mu\omega^2 x^2}{2RT}\right) dx\,, \qquad \text{(R.7.26.6)}$$

unde am ținut cont că distribuția densității este identică cu (R.7.26.3), iar $\rho(0) = p(0)\mu / RT$ este densitatea în centrul tubului. Având în vedere valorile numerice, se vede că argumentul exponențialei este cu un ordin de mărime mai mic decât 1, ceea ce permite utilizarea în (R.7.26.6) a aproximației

$$\exp\left(\frac{\mu\omega^2 x^2}{2RT}\right) \simeq 1 + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2RT}\,, \qquad \text{(R.7.26.7)}$$

rezultând

$$m = 2\frac{p(0)\mu}{RT} S\cdot l\left(1+\frac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}\right). \qquad \text{(R.7.26.8)}$$

Pe de altă parte, masa aerului din tub se poate obține direct din ecuația de stare a gazului ideal:

$$m = \frac{2HS\cdot l\mu}{RT}. \qquad \text{(R.7.26.9)}$$

Comparând ultimele două expresii, se găsește:

$$p(0)=\frac{H}{1+\dfrac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}}\simeq H\left(1-\frac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}\right), \qquad \text{(R.7.26.10)}$$

cu valoarea numerică $p(0)$=736 Torr.

7.6. Distribuția moleculelor după viteze

R.7.27. Valoarea medie a unei componente a vitezei se calculează apelând la funcția de distribuție Maxwell (7.19):

$$f(\mathrm{v}_\alpha)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\cdot\exp\left(-\frac{m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}{2kT}\right). \qquad \text{(R.7.27.1)}$$

rezultând:

$$\overline{\mathrm{v}_\alpha}=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{v}_\alpha f(\mathrm{v}_\alpha)d\mathrm{v}_\alpha=0, \qquad \text{(R.7.27.2)}$$

întrucât integrandul este funcție impară.

Pentru a doua valoare medie, vom scrie succesiv:

$$\overline{|\mathrm{v}_\alpha|}=\int_{-\infty}^{+\infty}|\mathrm{v}_\alpha|f(\mathrm{v}_\alpha)d\mathrm{v}_\alpha=2\int_0^{\infty}\mathrm{v}_\alpha f(\mathrm{v}_\alpha)d\mathrm{v}_\alpha=$$
$$=2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}\mathrm{v}_\alpha e^{-\frac{mv^2}{2kT}}d\mathrm{v}_\alpha=\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}e^{-x}dx=\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}, \qquad \text{(R.7.27.3)}$$

cu substituția $x=m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}/2kT$.

Trecând la calulul vitezei pătratice medii, vom avea:

$$\overline{\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{v}_\alpha^{\,2}e^{-\frac{m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}{2kT}}d\mathrm{v}_\alpha=2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}\mathrm{v}_\alpha^{\,2}e^{-\frac{m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}{2kT}}d\mathrm{v}_\alpha=$$
$$=2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}I_2\left(a=\frac{m}{2kT}\right)=\frac{kT}{m} \qquad \text{,(R.7.27.4)}$$

cu utilizarea integralelor Poisson $I_2(a)=\dfrac{1}{4a}\sqrt{\dfrac{\pi}{a}}$. De aici rezultă imediat:

$$\sqrt{\overline{\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}}=\sqrt{\frac{kT}{m}}. \qquad \text{(R.7.27.5)}$$

R.7.28. Fracțiunea cerută se determină integrând funcția de distribuție Maxwell pentru componenta α (α=x, y, z) a vitezei:

$$\frac{\Delta n(0\le\mathrm{v}_\alpha\le\mathrm{v}_\alpha^0)}{n}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\mathrm{v}_\alpha^0}e^{-\frac{m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}}{2kT}}d\mathrm{v}_\alpha. \qquad \text{(R.7.28.1)}$$

Introducând variabila adimensională

$$u=\frac{\mathrm{v}_\alpha}{\mathrm{v}_p}=\frac{\mathrm{v}_\alpha}{\sqrt{2kT/m}}, \qquad \text{(R.7.28.2)}$$

unde $\mathrm{v}_p=(2kT/m)^{1/2}$ este viteza cea mai probabilă, rezultă:

$$\frac{\Delta n(0\le\mathrm{v}_\alpha\le\mathrm{v}_\alpha^0)}{n}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{u_0}e^{-u^2}du. \qquad \text{(R.7.28.3)}$$

Funcția determinată de expresia:

$$\Phi(\mathrm{x}_0)=\mathrm{erf}(\mathrm{x}_0)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\mathrm{x}_0}e^{-x^2}\mathrm{dx} \qquad \text{(R.7.28.4)}$$

reprezintă *integrala erorilor (funcția erorilor, funcția lui Laplace* (relația (7.42)). Prin urmare, fracțiunea căutată se poate exprima sub forma:

$$\frac{\Delta n(0 \le v_\alpha \le v_\alpha^0)}{n} = \frac{1}{2} erf\left(\frac{v_\alpha^0}{\sqrt{2kT/m}}\right). \qquad \text{(R.7.28.5)}$$

R.7.29. În conformitate cu legea de distribuție Maxwell, numărul moleculelor care au componentele vitezei în intervalele (v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y), (v_z, v_z+dv_z) este egal cu:

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z . \qquad \text{(R.7.29.1)}$$

Întrucât intervalele de valori ale componentelor vitezei sunt foarte mici ($\Delta v / v \sim 10^{-2}$), în relația de mai sus se poate trece la notația cu diferențe finite:

$$\Delta N = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z . \qquad \text{(R.7.29.2)}$$

Masa unei molecule se calculează imediat din masa molară, rezultând $m=\mu/N_A \cong 5{,}31\times10^{-26}$ kg, unde N_A este numărul lui Avogadro.

Numărul de molecule se obține din ecuația termică de stare a gazului perfect:

$$N = \frac{pV}{kT} \simeq 2{,}45\times10^{27}. \qquad \text{(R.7.29.3)}$$

În calculul exponentului din (R.7.29.2), vom lua v_x=200 m/s, v_y=450 m/s şi v_z=-300 m/s. Efectuând înlocuirile în (R.7.29.1), cu $\Delta v_x=\Delta v_z$=1 m/s şi Δv_y=3 m/s, se obține ΔN=2,54×10^{18}.

R.7.30. Utilizând forma redusă a funcției de distribuție Maxwell (relația (7.32)), se poate scrie, utilizând notația cu variații finite:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \Delta u = f(u)\Delta u , \qquad \text{(R.7.30.1)}$$

unde u=v/v_p reprezintă viteza redusă, iar v_p este viteza cea mai probabilă, având expresia:

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} . \qquad \text{(R.7.30.2)}$$

Cu v_p=377 m/s şi v=100 m/s, rezultă u=100/377, $\Delta u=\Delta v/v_p$=10/377. Înlocuind valorile numerice date, în formula (R.7.29.1), rezultă:

$$\frac{\Delta N}{N} \simeq 0{,}004 = 0{,}4\ \%.$$

R.7.31. Utilizând relațiile (R.7.30.2) şi (R.7.30.1), se obține:

(a) $v_p \simeq$ 487 m/s şi $\Delta N/N \simeq$ 1,7 %;

(b) $v_p \cong$ 731 m/s şi $\Delta N/N \cong$ 1,1 %.

Valorile găsite pun în evidență o proprietate importantă a funcției de distribuție: la creşterea temperaturii, are loc deplasarea maximului acesteia înspre viteze mai mari, concomitent cu micşorarea valorii în punctul de maxim.

*R.7.32 Vom utiliza forma redusă a funcției de distribuție Maxwell (formula (7.32)):

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du , \qquad \text{(R.7.32.1)}$$

în care variabila adimensională u este dată de raportul:

$$u = \frac{\mathrm{v}}{\mathrm{v}_p}, \qquad \text{(R.7.32.2)}$$

cu v_p viteza cea mai probabilă, având expresia

$$\mathrm{v}_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}\,. \qquad \text{(R.7.32.3)}$$

Din formula de mai sus rezultă, pentru azot, oxigen şi argon, valorile: v_{p1}=418 m/s, v_{p2}=391 m/s, respectiv v_{p3}=350 m/s. Luând în (R.7.32.2), v=350 m/s, se obţine respectiv: u_1=0,838; u_2=0,895 şi u_3=1. De asemenea, calculând intervalele $\Delta u_i = \Delta \mathrm{v}/\mathrm{v}_{pi}$, cu i=1,2,3, se găseşte: Δu_1=0,0239; Δu_2=0,0256 şi, respectiv Δu_3=0,0286. Întrucât avem $\Delta \mathrm{u}_i << u_i$ (i=1,2,3), putem trece în (R.7.32.1) la diferenţe finite:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \Delta u\,. \qquad \text{(R.7.32.4)}$$

Cu valorile numerice date mai sus, ultima relaţie conduce la:

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_1 \cong 1{,}88\ \%;\ \left(\frac{\Delta n}{n}\right)_2 = 2{,}08\ \%;\ \left(\frac{\Delta n}{n}\right)_3 = 2{,}37\ \%.$$

Efectuând media ponderată a celor trei valori, rezultă, în final:

$$\frac{\Delta n}{n} \cong 1{,}91\ \%.$$

R.7.33. (a) Fracţiunea căutată se obţine prin integrarea funcţiei de distribuţie Maxwell după modulul vitezei (relaţia (7.26)):

$$\frac{\Delta n(\mathrm{v} \ge \mathrm{v}_p)}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{\mathrm{v}_p}^{\infty} \mathrm{v}^2 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} =$$
$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[\int_0^{\infty} \mathrm{v}^2 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} - \int_0^{\mathrm{v}_p} \mathrm{v}^2 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v}\right]. \qquad \text{(R.7.33.1)}$$

Cu notaţia $m/2kT=a$, prima integrală din membrul drept devine de tip Poisson (I_2 din (7.41)):

$$I_1 = \int_0^{\infty} \mathrm{v}^2 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} = \int_0^{\infty} \mathrm{v}^2 e^{-a\mathrm{v}^2} d\mathrm{v} = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} =$$
$$= \frac{1}{2}\frac{kT}{m}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\frac{kT}{m}\right)^{3/2} \qquad \text{(R.7.33.2)}$$

Pentru calculul celei de a doua integrale, se face substituţia $m\mathrm{v}^2/2kT=x^2$ şi se integrează prin părţi, rezultând:

$$I_2 = \int_0^{\mathrm{v}_p} \mathrm{v}^2 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx =$$
$$= \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \left[-\frac{1}{2}e^{-1} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} erf(1)\right] \qquad \text{(R.7.33.3)}$$

Substituind ultimele două expresii în relaţia (R.7.33.1), se obţine în final:

$$\frac{\Delta n(\mathrm{v} > \mathrm{v}_p)}{n} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} - erf(1) = 0{,}57 = 57\ \%. \qquad \text{(R.7.32.4)}$$

(b) Procedând analog ca la punctul (a), se găseşte, făcând apel la Anexa 1:

$$\frac{\Delta n(\mathrm{v} > \overline{\mathrm{v}})}{n} = 1 + \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-2/\sqrt{\pi}} - erf\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \cong 0{,}52 = 52\ \%. \qquad \text{(R.7.33.5)}$$

R.7.34. Vom utiliza forma redusă a legii de distribuție Maxwell:

$$\frac{dN}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}u^2e^{-u^2}du\,, \qquad \text{(R.7.34.1)}$$

cu

$$\mathrm{u}=\frac{\mathrm{v}}{\mathrm{v_p}}. \qquad \text{(R.7.34.2)}$$

Având în vedere expresiile vitezelor caracteristice:

$$\mathrm{v_p}=\sqrt{\frac{2\mathrm{kT}}{\mathrm{m_0}}} \qquad \text{(R.7.34.3)}$$

și:

$$\mathrm{v}_{pm}=\sqrt{\frac{3kT}{m_0}}, \qquad \text{(R.7.34.4)}$$

cu m_0-masa unei molecule, rezultă că fracțiunea căutată se obține prin integrarea lui (R.7.34.1) între limitele u_1=1 și u_2=$\mathrm{v}_{pm}/\mathrm{v}_p$=$\sqrt{3/2}$. Efectuând integrala prin părți, rezultă:

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_1^{\sqrt{3/2}}u^2e^{-u^2}du=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(-\sqrt{\frac{3}{2}}\cdot e^{-3/2}+\int_1^{\sqrt{3/2}}e^{-u^2}du\right)= \qquad \text{(R.7.34.5)}$$
$$=-\sqrt{\frac{6}{\pi}}\cdot e^{-3/2}+erf\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right)-erf(1)=0{,}176=17{,}6\ \%$$

unde valorile integralei erorilor erf(x) au fost luate din Anexa 3.

*R.7.35. Dacă aparatul este în repaus, atunci atomii vor "condensa" în punctul D. Când întregul dispozitiv este pus în mișcare (de rotație),

atomii care au viteza v vor ajunge în D', rezultând o deplasare după arcul DD' egală cu:

$$x=\frac{C}{\mathrm{v}}, \qquad \text{(R.7.35.1)}$$

unde C este o constantă a aparatului.

Numărul moleculelor, dN, cu vitezele cuprinse între v și v+dv, emise în unitatea de timp de sursa A, este proporțional cu vF(v)dv. Exprimând pe dv prin dx,

$$d\mathrm{v}=const\cdot\mathrm{v}^2dx\,, \qquad \text{(R.7.35.2)}$$

se obține

$$dN\propto\mathrm{v}^3F(\mathrm{v})dx\,. \qquad \text{(R.7.35.3)}$$

De aici rezultă că densitatea liniară a moleculelor "condensate" pe suprafața cilindrului este proporțională cu v^3F(v), având forma:

$$\frac{dN}{dx}\propto\mathrm{v}^3\exp\left(-\frac{\mathrm{v}^2}{\mathrm{v}_p^2}\right), \qquad \text{(R.7.35.4)}$$

unde

$$\mathrm{v_p}=\sqrt{\frac{2\mathrm{kT}}{\mathrm{m}}} \qquad \text{(R.7.35.5)}$$

reprezintă viteza cea mai probabilă.

Punând condiția de anulare a primei derivate a funcției (R.7.35.4) în raport cu v, se obține expresia vitezei pentru care această densitate este maximă:

$$\mathrm{v}=\sqrt{\frac{3}{2}}\cdot\mathrm{v}_p. \qquad \text{(R.7.35.6)}$$

*R.7.36. Presupunând că electronii emişi se supun distribuţiei maxwelliene şi alegând axa X pe direcţia normală la suprafaţa metalului, densitatea de curent se poate scrie în forma:

$$j_x = q_0 \int \mathrm{v}_x dn = q_0 n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{\mathrm{v}_{0x}}^{\infty} \mathrm{v}_x e^{-\frac{m\mathrm{v}_x^2}{2kT}} d\mathrm{v}_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\mathrm{v}_y^2}{2kT}} d\mathrm{v}_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\mathrm{v}_z^2}{2kT}} d\mathrm{v}_z \quad , \qquad \text{(R.7.36.1)}$$

unde n reprezintă concentraţia electronilor, q_0-sarcina electronului (în valoare absolută), iar v_{0x}-viteza minimă necesară pentru a învinge bariera de potenţial de înălţime φ, egală cu:

$$\mathrm{v}_{0x} = \sqrt{\frac{2q_0\varphi}{m}} \, . \qquad \text{(R.7.36.2)}$$

Pentru calculul primei integrale din (R.7.36.1), se face substituţia $\mathrm{v}_x^2 = y$, $m/2kT = a$, rezultând:

$$\int_{\mathrm{v}_{0x}}^{+\infty} \mathrm{v}_x e^{-\frac{m\mathrm{v}_x^2}{2kT}} d\mathrm{v}_x = \frac{1}{2} \int_{y_0}^{+\infty} e^{-ay} dy = \frac{1}{2a} e^{-ay_0} = \frac{kT}{m} \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right). \qquad \text{(R.7.36.3)}$$

A doua şi a treia dintre integrale sunt egale între ele, fiind de tipul I_0' (relaţia (7.41)):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{ax}^2} \mathrm{dx} = 2 \int_{0}^{-\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{ax}^2} \mathrm{dx} = \left(\frac{\pi}{\mathrm{a}}\right)^{1/2} , \qquad \text{(R.7.36.4)}$$

prin urmare se obţine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\mathrm{v}_y^2}{2kT}} d\mathrm{v}_y = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\mathrm{v}_z^2}{2kT}} d\mathrm{v}_z = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} . \qquad \text{(R.7.36.5)}$$

Înlocuind pe (R.7.36.3) şi (R.7.36.5) în (R.7.36.1), se găseşte:

$$j_x = \frac{1}{4} n q_0 \overline{\mathrm{v}} \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right), \qquad \text{(R.7.36.6)}$$

unde

$$\overline{\mathrm{v}} = \sqrt{\frac{8\mathrm{kT}}{\pi \mathrm{m}}} \qquad \text{(R.7.36.7)}$$

este viteza medie a electronilor. Relaţia (R.7.36.6) reprezintă binecunoscuta *formulă a lui Richardson*.

R.7.37. În expresia legii de distribuţie Maxwell a moleculelor după viteze,

$$dw = f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{v}^2 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v}, \qquad \text{(R.7.37.1)}$$

se face substituţia $m\mathrm{v}^2/2 = \varepsilon$, rezultând expresia distribuţiei maxwelliene a moleculelor după energiile cinetice de translaţie:

$$dw = f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \, . \qquad \text{(R.7.37.2)}$$

Valoarea medie a lui ε se poate calcula astfel:

$$\overline{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot \mathrm{f}(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\mathrm{kT})^{-3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \mathrm{e}^{-\varepsilon/\mathrm{kT}} \mathrm{d}\varepsilon = \qquad \text{(R.7.37.3)}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mathrm{kT} \int_0^{\infty} \mathrm{x}^{3/2} \mathrm{e}^{-\mathrm{x}} \mathrm{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mathrm{kT} \cdot \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \mathrm{kT},$$

unde

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty x^{t-1} e^{-x} dx \qquad \text{(R.7.37.4)}$$

reprezintă integralele lui Euler, cu $\Gamma(5/2)=3\pi^{1/2}/4$.

Valoarea cea mai probabilă a energiei cinetice de translație se obține prin anularea derivatei lui $f(\varepsilon)$ în raport cu ε, $df(\varepsilon)/d\varepsilon=0$, de unde rezultă:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} kT . \qquad \text{(R.7.37.5)}$$

Energia cinetică de translație corespunzătoare vitezei celei mai probabile,

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} , \qquad \text{(R.7.37.6)}$$

este egală cu

$$\frac{m v_p^2}{2} = kT \neq \varepsilon_p . \qquad \text{(R.7.37.6)}$$

R.7.38. (a) Probabilitatea ca energia cinetică de translație a moleculei să fie cuprinsă în intervalul $(\varepsilon,\varepsilon+d\varepsilon)$, dată de relația (R.7.37.2),

$$dw = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon , \qquad \text{(R.7.38.1)}$$

trebuie integrată între limitele 0 și ε_0:

$$w(\varepsilon < \varepsilon_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon . \qquad \text{(R.7.38.2)}$$

Efectuând schimbarea de variabilă $\varepsilon/kT=x^2$ și integrând prin părți, rezultă:

$$w(\varepsilon < \varepsilon_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[-\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + \int_0^{\sqrt{\varepsilon_0/kT}} e^{-x^2} dx \right] = \qquad \text{(R.7.38.3)}$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + erf\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)$$

unde $erf(x)$ este integrala erorilor.

(b) Fracțiunea căutată se exprimă sub forma:

$$\frac{\Delta n(\varepsilon > \varepsilon_0)}{n} = 1 - \frac{\Delta n(\varepsilon < \varepsilon_0)}{n} = 1 - w(\varepsilon < \varepsilon_0) = \qquad \text{(R.7.38.4)}$$

$$= 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} - erf\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)$$

În cazul $\varepsilon_0/kT>>1$, se poate considera $erf\left(\sqrt{\varepsilon_0/kT}\right) \cong 1$, așa încât relația (R.7.38.4) devine:

$$\frac{\Delta n(\varepsilon \geq \varepsilon_0 \geq\geq kT)}{n} \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} . \qquad \text{(R.7.38.5)}$$

R.7.39. Utilizând funcția de distribuție Maxwell după energiile cinetice de translație:

$$dn(\varepsilon) = n \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon , \qquad \text{(R.7.39.1)}$$

se poate scrie succesiv:

$$\frac{n(\varepsilon<kT)}{n(\varepsilon>kT)}=\frac{\int_0^{kT}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon}{\int_{kT}^{\infty}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon}=\frac{\int_0^{1}t^2e^{-t^2}dt}{\int_{1}^{\infty}t^2e^{-t^2}dt}=$$

$$=\frac{-te^{-t^2}\Big|_0^1+\int_0^1e^{-t^2}dt}{-te^{-t^2}\Big|_1^\infty+\int_1^\infty e^{-t^2}dt}=\frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2}erf(1)-\frac{1}{e}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}+\frac{1}{e}-\frac{\sqrt{\pi}}{2}erf(1)}, \qquad \text{(R.7.39.2)}$$

unde s-a utilizat notația $(\varepsilon/kT)^{1/2}=t$, iar

$$\mathrm{erf(x)}=\Phi(\mathrm{x})=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\mathrm{x}}\mathrm{e}^{-\mathrm{t}^2}\mathrm{dt} \qquad \text{(R.7.39.3)}$$

reprezintă integrala erorilor, cu proprietatea $erf(\infty)=1$ şi cu valoarea particulară $erf(1)\cong 0{,}84$ (Anexa 3). În felul acesta, rezultă valoarea numerică

$$\frac{n(\varepsilon<kT)}{n(\varepsilon>kT)}=0{,}4\,.$$

R.7.40. În ipoteza distribuției maxwelliene a moleculelor după viteze, numărul moleculelor care au componenta v_x a vitezei în intervalul (v_x,v_x+dv_x), componenta v_y în intervalul (v_y,v_y+dv_y) şi componenta v_z în intervalul (v_z,v_z+dv_z) este dat de relația:

$$dN=N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2}}dv_xdv_ydv_z\,. \qquad \text{(R.7.40.1)}$$

Atunci viteza medie pe care o vor avea moleculele pe direcția axei X va fi egală cu:

$$\overline{v_x}=\frac{1}{N}\int v_x dN=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}dv_y\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}dv_z=$$

$$=\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}, \qquad \text{(R.7.40.2)}$$

având în vedere integralele Poisson I_0 şi I_1 (relația (7.41)).

Pe de altă parte, viteza medie a moleculelor în distribuția Maxwell are expresia:

$$\overline{v}=\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}, \qquad \text{(R.7.40.3)}$$

aşa încât rezultă, în final:

$$\overline{v_x}=\frac{1}{4}\overline{v}\,. \qquad \text{(R.7.40.4)}$$

R.7.41. Alegând axa X perpendiculară pe planul deschiderii, iar axele Y şi Z, în planul peretelui, numărul de molecule care trec cu viteza v_x cuprinsă în intervalul (v_x,v_x+dv_x), prin suprafața deschiderii, în timpul dt, este dat de relația:

$$dN(v_x)=dn(v_x)v_x s dt\,, \qquad \text{(R.7.41.1)}$$

unde concentrația moleculelor care au componenta v_x a vitezei în intervalul dat se determină prin integrarea distribuției maxwelliene după v_y şi v_z:

$$dn(v_x)=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}dv_y\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}dv_z \qquad \text{(R.7.41.2)}$$

Substituind relația (R.7.41.2) în (R.7.41.1) şi integrând după $v_x>0$, se obține:

$$\frac{1}{s}\frac{dN}{dt}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\mathrm{v}_x e^{-\frac{m\mathrm{v}_x^2}{2kT}}d\mathrm{v}_x\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\mathrm{v}_y^2}{2kT}}d\mathrm{v}_y\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\mathrm{v}_z^2}{2kT}}d\mathrm{v}_z\ .\text{(R.7.41.3)}$$

Apelând la integralele Poisson I_0 şi I_1 (relaţia (7.41)), integralele din (R.7.41.3) se calculează în modul următor:

$$\int_0^{\infty}\mathrm{v}_x e^{-\frac{m\mathrm{v}_x^2}{2kT}}d\mathrm{v}_x=\frac{1}{2(m/2kT)}=\frac{kT}{m},\qquad\text{(R.7.41.4)}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\mathrm{v}_y^2}{2kT}}d\mathrm{v}_y=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\mathrm{v}_z^2}{2kT}}d\mathrm{v}_z=2\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{m/2kT}\right)^{1/2}=\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}\text{.(R.7.41.5)}$$

Ţinând cont de ultimele două relaţii, (R.7.41.3) se scrie sub forma:

$$\frac{dN}{dt}=s\cdot n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},\qquad\text{(R.7.41.6)}$$

sau, având în vedere ecuaţia termică de stare $p=nkT$:

$$\frac{dN}{dt}=\frac{s\cdot p}{\sqrt{2\pi mkT}}.\qquad\text{(R.7.41.7)}$$

R.7.42. Dată fiind aria mică a suprafeţei orificiului, distribuţia vitezelor moleculelor se modifică foarte puţin la ieşirea gazului, rămânând izotropă (şi maxwelliană). Atunci numărul moleculelor care trec în 1 s prin suprafaţa de arie unitate a orificiului, dat de (R.7.41.6),

$$\frac{dN}{sdt}=n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},\qquad\text{(R.7.42.1)}$$

poate fi scris sub forma

$$\frac{dN}{sdt}=\frac{1}{4}n\overline{\mathrm{v}},\qquad\text{(R.7.42.2)}$$

unde

$$\overline{\mathrm{v}}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\qquad\text{(R.7.42.3)}$$

este viteza medie a moleculelor. Prin urmare, variaţia numărului de molecule din vas se poate scrie ca:

$$d(nV)=-\frac{1}{4}nS\overline{\mathrm{v}}dt\ .\qquad\text{(R.7.42.4)}$$

Separând variabilele în (R.7.42.4) şi integrând, se obţine:

$$n=n_0e^{-t/\tau}\qquad\text{(R.7.42.5)}$$

cu $n_0=n(0)$ şi $\tau=4V/S\overline{\mathrm{v}}$. De aici, punând condiţia ca la momemtul $t=t_{1/2}$, concentraţia moleculelor să fie $n=n_0/2$, rezultă imediat expresia mărimii cerute:

$$t_{1/2}=\tau\ln 2=\frac{4V}{S\overline{\mathrm{v}}}\ln 2\,.\qquad\text{(R.7.42.6)}$$

R.7.43. La echilibru, fluxul moleculelor de vapori care ating suprafaţa lichidului (vezi relaţia (R.7.41.7)),

$$N_0=\frac{pS}{\sqrt{2\pi mkT}},\qquad\text{(R.7.43.1)}$$

este egal cu fluxul moleculelor de apă care trec în faza de vapori. Înmulţind expresia de mai sus cu m (masa unei molecule de apă), se obţine mărimea cerută:

$$M_0=N_0m=pS\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}=pS\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}\cong 30\ \text{g/s}\,,\qquad\text{(R.7.43.2)}$$

unde $\mu=18\times10^{-3}$ kg/mol este masa molară a apei.

7.7. Disipația atmosferică

*R.7.44. Vom pleca de la expresia legii conservării energiei în sistemul moleculă-câmp gravitațional terestru, pentru mișcarea moleculei (cu masa m) din imediata vecinătate a suprafeței globului pământesc (cu masa M şi raza R_0), până într-un punct situat la distanța r de centrul planetei:

$$\varepsilon_0 - \gamma\frac{Mm}{R_0} = \varepsilon - \gamma\frac{Mm}{r}, \qquad \text{(R.7.44.1)}$$

unde ε_0 şi ε semnifică respectiv energia cinetică a moleculei în punctul inițial şi cel final, iar γ este constanta gravitațională. Energia cinetică minimă pe care trebuie să o posede o moleculă pentru a învinge câmpul gravitațional se obține luând în (R.7.44.1) $r=\infty$, $\varepsilon \geq 0$ şi rezultând:

$$\varepsilon_0 \geq \gamma\frac{Mm}{R_0} = mg_0R_0 = \varepsilon^*, \qquad \text{(R.7.44.2)}$$

cu g_0 accelerația gravitațională la suprafața Pământului.

Toate moleculele cu energia cinetică $\varepsilon \geq \varepsilon^*$ sunt capabile să învingă atracția gravitațională a Pământului şi să părăsească atmosfera. Fracțiunea acestora este

$$\alpha = \frac{n(\varepsilon \geq \varepsilon^*)}{n} = \frac{n - n(\varepsilon \leq \varepsilon^*)}{n} = 1 - \frac{n(\varepsilon \leq \varepsilon^*)}{n} = 1 - q \,, \text{(R.7.44.3)}$$

exprimată prin intermediul fracțiunii de molecule cu energia mai mică decât ε^*, notate cu q. Aceasta din urmă poate fi calculată pe baza legii de distribuție Maxwell după energia cinetică de translație, având forma:

$$\frac{dn(\varepsilon)}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\cdot\varepsilon^{1/2}\cdot e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon\,. \qquad \text{(R.7.44.4)}$$

Integrând relația de mai sus, se găseşte, în primă fază:

$$q = \frac{n(0<\varepsilon\leq 0)}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\int_0^{\varepsilon^*}\varepsilon^{1/2}\cdot e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon\,. \qquad \text{(R.7.44.5)}$$

Efectuând schimbarea de variabilă $t=(\varepsilon/kT)^{1/2}$, integrala de mai sus se rezolvă prin părți şi conduce la:

$$q = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\left[-(kT)^{3/2}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)^{1/2}e^{-\varepsilon^*/kT} + (kT)^{3/2}\int_0^{t^*}e^{-t^2}dt\right] = \text{(R.7.44.6)}$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)^{1/2}e^{-\varepsilon^*/kT} + \Phi\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)$$

unde

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt \qquad \text{(R.7.44.7)}$$

este *funcția lui Laplace*, cu proprietatea $\Phi(x>>1)\simeq 1$. Din (R.7.44.6) şi (R.7.44.3) rezultă

$$\alpha = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)^{1/2}e^{-\varepsilon^*/kT} - \Phi\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right). \qquad \text{(R.7.44.8)}$$

Pentru ambele cazuri prezentate, argumentul funcției Laplace, (mg_0R_0/kT) poate fi considerat mult mai mare decât 1 (fiind circa 800 în cazul aerului şi 55 pentru hidrogenul molecular), aşa încât rezultatul poate fi bine aproximat prin

$$\alpha \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)^{1/2}e^{-\varepsilon^*/kT}\,. \qquad \text{(R.7.44.9)}$$

Ordinul de mărime al lui α pentru cele două cazuri, aer şi H_2, este 10^{-346}, respectiv 10^{-23}.

*R.7.45. Întrucât procesul de împrăştiere a atmosferei decurge foarte lent, se poate considera că în cazul atmosferei izoterme este valabilă distribuţia Maxwell-Boltzmann. Atunci numărul de molecule care părăsesc atmosfera în unitatea de timp poate fi exprimat sub forma:

$$-\frac{dN}{dt}=\frac{n_0\overline{\mathrm{v}}S}{4}\int_{\mathrm{v}_{II}}^{\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot 4\pi\mathrm{v}^2\exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right)d\mathrm{v}, \quad \text{(R.7.45.1)}$$

unde n_0 reprezintă concentraţia moleculelor la suprafaţa planetei, S-aria suprafeţei planetei, v_{II}-a doua viteză cosmică (viteza minimă necesară unui corp aflat la suprafaţa planetei pentru a ieşi în spaţiul interplanetar, învingând atracţia gravitaţională a planetei); $\overline{\mathrm{v}}$ este viteza medie a moleculelor care ies din atmosferă, fiind dată de relaţia:

$$\overline{\mathrm{v}}=\frac{\int_{\mathrm{v}_{II}}^{\infty}\mathrm{v}^3\exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right)d\mathrm{v}}{\int_{\mathrm{v}_{II}}^{\infty}\mathrm{v}^2\exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right)d\mathrm{v}}. \quad \text{(R.7.45.2)}$$

Numărul total de molecule din atmosferă, N, poate fi determinat, neglijând curbura suprafeţei planetare. În conformitate cu legea de distribuţie Boltzmann, se poate scrie:

$$N=n_0S\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)dh=\frac{kT}{mg}n_0S, \quad \text{(R.7.45.3)}$$

unde g este acceleraţia gravitaţională la suprafaţa planetei (câmpul gravitaţional este presupus aici uniform), iar m-masa unei molecule.

Efectuând integrala din (R.7.45.1) cu substituţia $m\mathrm{v}^2/2kT=x^2$ (vezi rezolvarea problemei 7.33) şi utilizând relaţiile de mai sus, se obţine:

$$\frac{dN}{dt}=-\frac{N}{\tau}, \quad \text{(R.7.45.4)}$$

unde τ are expresia

$$\tau=\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}\frac{\exp(x_{II}^2)}{g(x_{II}^2+1)}, \quad \text{(R.7.45.5)}$$

cu x_{II} de forma

$$x_{II}=\frac{\mathrm{v}_{II}}{\sqrt{2kT/m}}. \quad \text{(R.7.45.6)}$$

După integrarea relaţiei (R.7.45.4), se obţine:

$$N=N_0e^{-t/\tau}, \quad \text{(R.7.45.7)}$$

aşa încât τ reprezintă chiar timpul de dispersare cerut. Trecând la evaluările numerice, cu $g\cong 9{,}8$ m/s^2 şi $\mathrm{v}_{II}=11{,}2$ km/s, rezultă, pentru hidrogenul atomic, $\tau\cong 27$ ani, iar pentru hidrogenul molecular, $\tau\approx 2\times10^{12}$ ani (la $T=300$ K).

*R.7.46. Ne propunem să calculăm numărul de molecule care traversează, în unitatea de timp, suprafaţa sferei corespunzătoare nivelului de disipaţie, cu raza $r_1=r_0+h_1=6378+600=6978$ km (r_0-raza Pământului).

Distribuţia moleculelor după componentele vitezei este descrisă de legea Maxwell, sub forma:

$$dn(\mathrm{v}_x,\mathrm{v}_y,\mathrm{v}_z)=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}}d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z, \quad \text{(R.7.46.1)}$$

unde n reprezintă concentrația moleculelor la un nivel dat. Dintre toate moleculele, vor putea părăsi atmosfera la nivelul de disipație numai acelea care satisfac condiția:

$$\varepsilon_0 = \frac{m\mathrm{v}^2}{2} \geq \gamma \frac{Mm}{r_1}, \qquad \text{(R.7.46.2)}$$

adică acelea care au viteza

$$\mathrm{v} \geq \left(\gamma \frac{2M}{r_1}\right)^{1/2} = \mathrm{v}_{pb}. \qquad \text{(R.7.46.3)}$$

Mărimea v_{pb} (viteza minimă a moleculelor) poartă numele de *viteză parabolică*. Pentru r_1=6978 km, ea este de 10,68 km/s.

Imaginându-ne o suprafață orizontală unitate (S=1) la nivelul r_1, numărul de moecule care o traversează în unitatea de timp va fi numeric egal cu $\mathrm{v}_z dn(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)$.

Vom trece acum de la coordonatele carteziene la cele sferice, utilizând relațiile

$$\mathrm{v}_x = \mathrm{v}\sin\theta\cos\varphi,\ \mathrm{v}_y = \mathrm{v}\sin\theta\sin\varphi,\ \mathrm{v}_z = \mathrm{v}\cos\theta, \qquad \text{(R.7.46.4)}$$

cu ajutorul cărora elementul de volum în spațiul vitezelor devine $d^3\mathrm{v} = d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z = \mathrm{v}^2 \sin\theta d\theta d\varphi d\mathrm{v}$. Astfel, (R.7.46.1) devine:

$$dn(\mathrm{v},\theta,\varphi) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} \mathrm{v}^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi d\mathrm{v}. \qquad \text{(R.7.46.5)}$$

Numărul moleculelor care au viteza v, orientată spațial sub unghiurile θ și φ, ce traversează suprafața sferei de disipație, este egal cu $4\pi \mathrm{r}_1^2 \cdot \mathrm{v}_z dn(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z) = 4\pi \mathrm{r}_1^2 \cdot \mathrm{v}\cos\theta \cdot dn(\mathrm{v},\theta,\varphi)$, așa încât se poate scrie:

$$d^3N_0(\mathrm{v},\theta,\varphi) = 4\pi r_1^2 \cdot n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{v}^3 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} \mathrm{dv} \cdot \sin\theta\cos\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi. \qquad \text{(R.7.46.6)}$$

Numărul total al moleculelor care părăsesc atmosfera în 1 s se obține prin integrare:

$$N_0 = 4\pi r_1^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} n \int_{\mathrm{v}_{pb}}^{\infty} \mathrm{v}^3 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} \mathrm{dv} \int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi =$$
$$= 4\pi^2 r_1^2 \cdot n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{\mathrm{v}_{pb}}^{\infty} \mathrm{v}^3 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} \mathrm{dv} \qquad \text{(R.7.46.7)}$$

Efectuând schimbarea de variabilă $m\mathrm{v}^2/2kT = x$, relația de mai sus ia forma:

$$N_0 = 4\pi r_1^2 \cdot n \frac{\mathrm{v}_T}{\sqrt{6\pi}} \int_{x_{pb}}^{\infty} x e^{-x} dx, \qquad \text{(R.7.46.8)}$$

unde $\mathrm{v}_T = \mathrm{v}_{pm} = \sqrt{3kT/m}$ este viteza termică a moleculelor.

Integrând prin părți în ecuația de mai sus, obținem succesiv:

$$N_0 = 4\pi r_1^2 \cdot n \frac{\mathrm{v}_T}{\sqrt{6\pi}} e^{-\frac{m\mathrm{v}_{pb}^2}{2kT}} \left(1 + \frac{m\mathrm{v}_{pb}^2}{2kT}\right) =$$
$$= 4\pi r_1^2 \cdot n \frac{\mathrm{v}_T}{\sqrt{6\pi}} \frac{\gamma Mm}{kTr_1} e^{-\frac{\gamma Mm}{kTr_1}} \left(1 + \frac{kTr_1}{\gamma Mm}\right) \qquad \text{(R.7.46.9)}$$

Pe de altă parte, în conformitate cu distribuția boltzmanniană în câmpul gravitațional, se poate scrie:

$$n = n^* e^{\frac{\gamma Mm}{kTr_1}},\ n_0 = n^* e^{\frac{\gamma Mm}{kTr_0}}, \qquad \text{(R.7.46.10)}$$

unde n_0 este concentrația moleculelor la suprafața Pământului, iar n^* reprezintă concentrația moleculelor la nivelul de rfeferință al energiei potențiale gravitaționale. Din relațiile (R.7.46.10) se obține imediat

$$ne^{-\frac{\gamma Mm}{kTr_1}} = n_0 e^{-\frac{\gamma Mm}{kTr_0}}. \qquad \text{(R.7.46.11)}$$

Introducând cantitatea

$$Y_0 = \frac{\gamma Mm}{kTr_0} = \frac{3}{2}\frac{v_{pb,0}^{\ 2}}{v_T^{\ 2}}, \qquad \text{(R.7.46.12)}$$

împreună cu (R.7.46.11) în (R.7.46.10), se găseşte:

$$\frac{N_0}{4\pi r_0^{\ 2}} = n_0 \frac{v_T}{\sqrt{6\pi}} Y_0 e^{-Y_0} \frac{r_1}{r_0}\left(1+\frac{r_1}{r_0}\cdot\frac{1}{Y_0}\right) = L, \qquad \text{(R.7.46.13)}$$

unde $L = N_0 / 4\pi r_0^{\ 2}$ reprezintă *intensitatea de disipație* (numărul de molecule care părăsesc atmosfera în unitatea de timp, pe unitatea de arie).

Facem observația că Y_0 are în general valori mari față de unitate. Într-adevăr, în cazul H, la T=500 K, avem Y_0=24,86, iar la T=2000 K, Y_0=8,43; pentru O, valorile respective sunt 384 şi 133,5. Aşadar, putem considera $Y_0 >> 1$; de asemenea, putem utiliza aproximația $r_1 / r_0 \simeq 1$ în (R.7.46.13), obținând în final:

$$L = \frac{N_0}{4\pi r_0^{\ 2}} \simeq n_0 \frac{v_T}{\sqrt{6\pi}} Y_0 e^{-Y_0}. \qquad \text{(R.7.46.14)}$$

În concluzie, intensitatea de disipație depinde în primul rând de temperatura la nivelul de disipație şi mai slab de poziția acestuia.

Pe baza ultimei relații se poate calcula timpul după care unele gaze părăsesc în totalitate atmosfera. Dacă se efectuează acest calcul pentru H şi He la temperatura T=2000 K, valorile rezultate, de $1{,}8\times10^3$ ani, respectiv

$2{,}4\times10^7$ ani, sunt inferioare timpului de existență al Terrei, de aproximativ 6×10^9 ani. Aşa ar putea fi explicată existența He în proporții mici în atmosfera terestră.

CAPITOLUL 8

ELEMENTE DE FIZICĂ STATISTICĂ

-REZOLVĂRI-

R.8.1. (a) Avem 9 cărți de pică din totalul de 36, rezultând o probabilitate de 9/36=1/4.

(b) Jumătate din cărți sunt de roşu (inimă şi carou), prin urmare probabilitatea este egală cu 18/36=1/2.

(c) Existând 3x4=12 figuri în 36 de cărți, probabilitatea cerută va fi egală cu 12/36=1/3.

(d) Numărul figurilor de roşu este de 3x2=6, la 36 de cărți, rezultând astfel o probabilitate de 6/36=1/6.

R.8.2. (a) Probabilitatea de extragere a primei dame este egală cu 4/36=1/9. Dacă dama extrasă este reintrodusă în pachet şi cărțile sunt amestecate, atunci probabilitatea extragerii a celei de a doua dame va fi aceeaşi, 1/9. Probabilitatea extragerii a două dame consecutiv este dată de produsul probabilităților calculate mai sus, deci egală cu 1/81.

(b) Probabilitatea de a extrage prima damă este de 1/9 (vezi punctul precedent). Cartea extrasă scoțându-se din pachet, probabilitatea de a extrage a doua damă va fi egală cu 3/35. Probabilitatea cerută se obține făcând produsul celor două probabilități: (1/9)x(3/35)=1/105.

R.8.3. (a) Vom presupune că cele două mărimi aleatorii prezintă un şir discret de valori x_i (i=1,2,...), respectiv y_k (k=1,2,..), cu probabilitățile corespunzătoare $w(x_i)$, respectiv $w(y_k)$. Fie $w(x_i,y_k)$ probabilitatea ca prima variabilă să ia valoarea x_i, iar a doua, y_k, simultan. Pornind de la definiția valorii medii, se poate scrie:

$$\overline{x+y}=\sum_{i,k}(x_i+y_k)w(x_i,y_k)=\sum_i\sum_k x_i w(x_i,y_k)+$$
$$+\sum_i\sum_k y_k w(x_i,y_k)=\sum_i x_i\sum_k w(x_i,y_k)+\sum_k y_k\sum_i w(x_i,y_k) \quad \text{.(R.8.3.1)}$$

Aplicând teorema de adunare a probabilităților evenimentelor incompatibile, putem scrie relațiile:

$$w(x_i)=\sum_k w(x_i,y_k), \quad \text{(R.8.3.2)}$$

respectiv:

$$w(y_k)=\sum_i w(x_i,y_k), \quad \text{(R.8.3.3)}$$

unde $w(x_i)$ este probabilitatea ca mărimea x să ia valoarea x_i, pentru oricare valoare a lui y, iar $w(y_k)$-probabilitatea ca variabila y să aibă valoarea y_k, oricare ar fi valoarea mărimii x. Înlocuind ultimele două relații în (R.8.3.1), aceasta din urmă ia forma:

$$\overline{x+y}=\sum_i x_i w(x_i)+\sum_k y_k w(y_k)=\overline{x}+\overline{y}. \quad \text{(R.8.3.4)}$$

(b) Aplicând teorema de înmulțire a probabilităților evenimentelor independente, se poate scrie:

$$\overline{xy}=\sum_i\sum_k x_i y_k w(x_i,y_k)=\sum_i\sum_k x_i y_k\left(w(x_i)\cdot w(y_k)\right)=$$
$$=\sum_i x_i w(x_i)\cdot\sum_k y_k w(y_k)=\overline{x}\cdot\overline{y} \quad \text{.(R.8.3.5)}$$

R.8.4. Vom dezvolta produsul *fg* în forma:

$$fg = (\overline{f} + \Delta f)(\overline{g} + \Delta g) = \overline{f}\overline{g} + \overline{g}\Delta f + \overline{f}\Delta g + \Delta f \Delta g \,. \quad \text{(R.8.4.1)}$$

Mediind şi ţinând cont că avem $\overline{\Delta \mathrm{f}} = \overline{\Delta \mathrm{g}} = 0$, se obţine:

$$\overline{fg} = \overline{f}\overline{g} + \overline{\Delta f \cdot \Delta g} \,. \quad \text{(R.8.4.2)}$$

Dacă este satisfăcută condiţia $\overline{\Delta f \cdot \Delta g} = 0$, atunci mărimile *f* şi *g* se numesc *independente statistic*. În acest caz, (R.8.4.2) se reduce la:

$$\overline{fg} = \overline{f}\overline{g} \,. \quad \text{(R.8.4.3)}$$

R.8.5. Probabilitatea de a găsi punctul material în intervalul unghiular (φ, φ+$d\varphi$) este egală cu:

$$dw = \frac{dt}{T}, \quad \text{(R.8.5.1)}$$

dt reprezintând intervalul de timp în care raza vectoare "mătură" un unghi la centru egal cu $d\varphi$, dat de relaţia

$$dt = \frac{d\varphi}{\omega} \,. \quad \text{(R.8.5.2)}$$

T reprezintă perioada mişcării circulare, care este legată de viteza unghiulară (ω) prin formula:

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \,. \quad \text{(R.8.5.3)}$$

Înlocuind expresiile (R.8.5.2) şi (R.8.5.3) în (R.8.5.1), rezultă:

$$dw = \frac{1}{2\pi} d\varphi \,. \quad \text{(R.8.5.4)}$$

Pe de altă parte, probabilitatea elementară este legată, prin definiţie, de funcţia de distribuţie, în conformitate cu relaţia:

$$dw = \rho d\varphi \,, \quad \text{(R.8.5.5)}$$

astfel încât densitatea de probabilitate va avea forma:

$$\rho = \frac{1}{2\pi} \,. \quad \text{(R.8.5.6)}$$

R.8.6. Probabilitatea căutată poate fi calculată pe baza relaţiei:

$$dw = \frac{2dt}{T} = \frac{\omega}{\pi} dt \,, \quad \text{(R.8.6.1)}$$

unde ω=$2\pi/T$ este pulsaţia. Diferenţiind legea de mişcare $\varphi = \varphi_0 \cos \omega t$ şi omiţând semnul "-", se obţine:

$$d\varphi = \omega \varphi_0 \sin \omega t dt = \omega \sqrt{{\varphi_0}^2 - \varphi^2}\, dt \,. \quad \text{(R.8.6.2)}$$

Eliminând pe ωdt din cele două ecuaţii, rezultă expresia probabilităţii cerute:

$$dw = \frac{1}{\pi \sqrt{{\varphi_0}^2 - \varphi^2}} d\varphi \,. \quad \text{(R.8.6.3)}$$

Prin urmare, densitatea de probabilitate corespunzătoare este de forma:

$$\rho = \frac{1}{\pi \sqrt{{\varphi_0}^2 - \varphi^2}} \,. \quad \text{(R.8.6.4)}$$

R.8.7. Probabilitatea ca variabila să aibă valoarea în intervalul (x, x+dx) este de forma:

$$dw = \rho dx \,, \quad \text{(R.8.7.1)}$$

unde coeficientul de proporționalitate ρ se determină din condiția de normare:

$$\int dw = \int_a^b \rho dx = \rho(b-a) = 1. \qquad \text{(R.8.7.2)}$$

De aici se obține:

$$\rho = \frac{1}{b-a} = f(x), \qquad \text{(R.8.7.3)}$$

unde $f(x)$ este funcția de distribuție (densitatea de probabilitate). Astfel, probabilitatea dată de relația (R.8.7.1) devine:

$$dw = \frac{1}{b-a}dx. \qquad \text{(R.8.7.4)}$$

Acum pot fi calculate, pe baza definiției valorilor medii, mărimile cerute:

$$\overline{x} = \int_a^b xf(x)dx = \int_a^b \frac{1}{b-a}xdx = \frac{a+b}{2}, \qquad \text{(R.8.7.5)}$$

$$\overline{x^2} = \int_a^b x^2 f(x)dx = \int_a^b \frac{1}{a-b}x^2 dx = \frac{a^2+ab+b^2}{3}. \qquad \text{(R.8.7.6)}$$

În cazul dispersiei, vom obține mai întâi expresia generală:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int_a^b (x-\overline{x})^2 f(x)dx = \int_a^b (x^2 - 2x\cdot\overline{x} + \overline{x}^2) f(x)dx =$$

$$= \int_a^b x^2 f(x)dx - 2\overline{x}\int_a^b xf(x)dx + \overline{x}^2 \int_a^b f(x)dx = \qquad \text{(R.8.7.7)}$$

$$= \overline{x^2} - 2\overline{x}\cdot\overline{x} + \overline{x}^2 = \overline{x^2} - \overline{x}^2$$

Substituind în relația de mai sus expresiile (R.8.7.5) și (R.8.7.6), rezultă:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{(a-b)^2}{12}. \qquad \text{(R.8.7.8)}$$

R.8.8. Abaterea medie a navei de la verticală se calculează cu relația:

$$\overline{x} = \int_0^\infty xf(x)dx = \frac{1}{a^2}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2/2a^2}dx. \qquad \text{(R.8.8.1)}$$

Utilizând substituția $x^2/2a^2=t^2$ și apelând la integralele Poisson I_2 (vezi (7.41)), relația de mai sus devine:

$$\overline{x} = 2\sqrt{2}a\int_0^\infty t^2 e^{-t^2}dt = 2\sqrt{2}a\frac{\sqrt{\pi}}{4} = a\sqrt{\frac{\pi}{2}}. \qquad \text{(R.8.8.2)}$$

R.8.9. Pe baza definiției valorii medii și a relației (8.9.1), se poate scrie pentru x:

$$\overline{x} = \int_0^\infty xf(x)dx = a\int_0^\infty xe^{-ax}dx = \frac{1}{a}\int_0^\infty ye^{-y}dy =$$
$$= \frac{1}{a}\left[-ye^{-y}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-y}dy\right] = \frac{1}{a}, \qquad \text{(R.8.9.1)}$$

cu $y=ax$ și integrând prin părți.

În ceea ce privește valoarea medie a lui x^2, rezultă:

$$\overline{x^2} = \int_0^\infty x^2 f(x)dx = a\int_0^\infty x^2 e^{-ax}dx = \frac{1}{a^2}\int_0^\infty y^2 e^{-y}dy = \frac{\Gamma(3)}{a^2} = \frac{2}{a^2}, \qquad \text{(R.8.9.2)}$$

cu utilizarea funcțiilor Γ ale lui Euler.

R.8.10. Cu ajutorul integralelor Poisson (vezi relațiile (7.41)) și al relației (8.10.1), se obține:

$$\overline{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x)dx = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = 0, \qquad \text{(R.8.10.1)}$$

respectiv:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x)dx = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2a}. \text{(R.8.10.2)}$$

Ţinând cont de relaţiile precedente, se găseşte, în final:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x-\overline{x})^2} = \overline{x^2} - 2\overline{x\cdot\overline{x}} + \overline{\overline{x}^2} = \overline{x^2} - \overline{x}^2 = \frac{1}{2a}. \qquad \text{(R.8.10.3)}$$

R.8.11. Cu ajutorul integralelor Poisson I_2 (vezi relaţiile (7.41)), se obţine pentru valoarea medie a lui x^2:

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = 2\sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{0}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \\ = 2\sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{4a}\right) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2a} \qquad \text{(R.8.11.1)}$$

În cazul valorii medii a lui x^4, se găseşte, cu ajutorul integralelor Poisson I_4 (vezi relaţiile (7.41)):

$$\overline{x^4} = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = 2\sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{0}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \\ = 2\sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \left(\frac{3}{8a^2}\right) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{3}{4a^2} \qquad \text{(R.8.11.2)}$$

Ţinând cont de cele două relaţii, se obţine imediat egalitatea

$$\overline{x^4} = 3\left(\overline{x^2}\right)^2, \qquad \text{(R.8.11.3)}$$

care trebuia de demonstrat.

*R.8.12. (a) Probabilitatea de a găsi o moleculă într-una din jumătăţile vasului este egală cu 1/2. Moleculele fiind independente, ele se vor plasa în aceeaşi jumătate de vas cu probabilitatea $P_{2N}=(1/2)^{2N}$. Atunci probabilitatea ca n molecule să se concentreze într-una dintre jumătăţile vasului, indiferent care, va fi egală cu:

$$P_n = C_{2N}^n \left(\frac{1}{2}\right)^{2n}. \qquad \text{(R.8.12.1)}$$

La echilibru, când probabilitatea este maximă, avem $n=N$.

(b) Fiecare din molecule putându-se plasa în oricare dintre jumătăţile vasului, numărul total de microstări va fi $W=2^{2N}$. Numărul de stări microscopice corespunzătoare stării de echilibru este egal cu $W_0=(2N)!/N!\cdot N!$ (având câte N molecule în fiecare jumătate a vasului).

Utilizând formula lui Stirling,

$$N! \cong (2\pi N)^{1/2}(N/e)^N,$$

se poate scrie:

$$\ln\left(\frac{W_0}{W}\right) = \ln(2N)! - 2\ln N! - 2N\ln 2 \cong -\frac{1}{2}\ln(\pi N), \quad \text{(R.8.12.2)}$$

de unde rezultă:

$$\frac{W_0}{W} = \frac{1}{(\pi N)^{1/2}}. \qquad \text{(R.8.12.3)}$$

Se poate trage concluzia că numărul de microstări corespunzătoare stării de echilibru reprezintă o fracţiune de ordinul $1/\sqrt{N}$ din numărul total de stări echiprobabile.

(c) Numărul de microstări care realizează starea cu $(N+n)$ şi $(N-n)$ particule în cele două jumătăţi ale vasului este egal cu:

$$W_n = \frac{(2N)!}{(N+n)!(N-n)!}. \qquad \text{(R.8.12.4)}$$

Ţinând seama din nou de formula lui Stirling, precum şi de formula

$$\ln(1 \pm x) \cong \pm x - \frac{x^2}{2} \quad (\text{pentru } x << 1),$$

se obţine:

$$\ln W_n = \ln W_0 - \frac{n^2}{N}. \qquad \text{(R.8.12.5)}$$

De aici rezultă, în final:

$$W_n = W_0 \, \mathrm{e}^{-n^2/N}. \qquad \text{(R.8.12.6)}$$

După cum se observă din ultima relaţie, probabilitatea este maximă pentru n=0 şi scade la creşterea lui n, în conformitate cu legea lui Gauss.

*R.8.13. Probabilitatea ca una dintre molecule să se găsească într-una din jumătăţile vasului este egală cu:

$$P_1 = \frac{V/2}{V} = \frac{1}{2}. \qquad \text{(R.8.13.1)}$$

Moleculele fiind independente între ele, rezultă că probabilitatea ca cele N molecule să se adune într-una din jumătăţile vasului va fi:

$$P = P_1^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N. \qquad \text{(R.8.13.2)}$$

Pe de altă parte, aceeaşi probabilitate se poate scrie sub forma:

$$P = \frac{\tau}{T}, \qquad \text{(R.8.13.3)}$$

unde

$$\tau \sim \frac{d}{\mathrm{v}} \sim 10^{-4} \text{ s} \qquad \text{(R.8.13.4)}$$

reprezintă timpul de împrăştiere, adică timpul mediu necesar moleculelor de gaz pentru a parcurge, cu viteza $\mathrm{v} \sim 10^3$ m/s, o distanţă de acelaşi ordin de mărime cu dimensiunile vasului.

Comparând între ele relaţiile (R.8.13.2) şi (R.8.13.3), rezultă:

$$N = \log_2\left(\frac{T}{\tau}\right) \sim 70. \qquad \text{(R.8.13.5)}$$

R.8.14. (a) Fie p probabilitatea de a găsi o bilă dată într-unul din compartimentele vasului (de exemplu, cel stâng). Atunci probabilitatea de a o găsi în celălalt compartiment va fi q=1-p. Probabilitatea de a găsi k bile în primul compartiment este egală cu p^k; probabilitatea de a găsi restul de (n-k) bile în celălalt compartiment este q^{n-k}. Prin urmare, probabilitatea de a întâlni k bile în primul compartiment şi (n-k) bile în al doilea va fi dată de produsul celor două probabilităţi $p^k \cdot q^{n-k}$. Totuşi bilele sunt considerate identice şi din această cauză, rezultatul anterior poate fi realizat în C_n^k moduri, care reprezintă chiar probabilitatea termodinamică W a acestei stări.

Pentru a obţine probabilitatea matematică, w, numărul modurilor trebuie multiplicat cu probabilitatea unei combinaţii favorabile:

$$w_k = C_n^k p^k q^{n-k} = C_n^k (1-p)^{n-k} p^k. \qquad \text{(R.8.14.1)}$$

Acest tip de distribuţie a probabilităţilor este denumit *distribuţie binomială.*

(b) În cazul probabilităţilor egale, avem p=q=1/2 şi relaţia (R.814.1) ia forma:

BIBLIOTECA CENTRALĂ "MIHAI EMINESCU" IAŞI

$$w_k = C_n^k \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{n-k} = C_n^k \left(\frac{1}{2}\right)^n . \qquad \text{(R.8.14.2)}$$

R.8.15. Se poate utiliza distribuţia binomială, dată de relaţia (R.8.14.1):

$$w_k = C_n^k p^k q^{n-k}, \qquad \text{(R.8.15.1)}$$

unde avem $k=n$, $p=V/V_0$, iar $q=1-p=1-V/V_0$. (Expresiile pentru p şi q sunt valabile, în virtutea echivalenţei celor două părţi ale vasului, ca o consecinţă a omogenităţii şi izotropiei spaţiului.) Astfel, relaţia (R.8.15.1) devine:

$$w = \left(\frac{V}{V_0}\right)^n . \qquad \text{(R.8.15.2)}$$

La acelaşi rezultat se poate ajunge şi pe altă cale, considerând probabilitatea $p=V/V_0$ ca o moleculă să se găsească în volumul V, precum şi probabilitatea evenimentului compus, de a găsi simultan cele n molecule în volumul V, dată de produsul probabilităţilor individuale: $w = p^n = (V/V_0)^n$.

*R.8.16. În procesul de comprimare izotermă, sistemul schimbă cu mediul exterior căldura

$$Q_T = \nu RT \ln \frac{V}{V_0} . \qquad \text{(R.8.16.1)}$$

Variaţia de entropie corespunzătoare va fi egală cu:

$$\Delta S = S - S_0 = \frac{Q_T}{T} = \nu R \ln \frac{V}{V_0} = Nk \ln \frac{V}{V_0}, \qquad \text{(R.8.16.2)}$$

unde ν reprezintă numărul de moli de gaz, iar N-numărul de molecule. Întrucât comprimarea gazului este izotermă, energia termică a moleculelor rămâne constantă şi variaţia entropiei se datorează numai variaţiei volumului.

Să estimăm, în continuare, probabilităţile stărilor iniţială şi finală. Probabilitatea matematică ca gazul să ocupe întregul volum V_0 este $w_0=1$ (probabilitatea evenimentului-certitudine). Probabilitatea matematică a stării finale este probabilitatea ca gazul să ocupe volumul $V<V_0$, dată de formula (R.8.15.2), $w = (V/V_0)^N$. Probabilităţile termodinamice fiind proporţionale cu cele matematice, se poate scrie:

$$\frac{W}{W_9} = \frac{w}{w_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N , \qquad \text{(R.8.16.3)}$$

sau, logaritmând:

$$\ln \frac{W}{W_0} = N \ln \frac{V}{V_0} . \qquad \text{(R.8.16.4)}$$

Comparând ultima ecuaţie cu (R.8.16.2), se obţine:

$$S - S_0 = k \ln W - k \ln W_0 , \qquad \text{(R.8.16.5)}$$

adică binecunoscuta relaţie dintre entropie şi probabilitatea termodinamică:

$$S = k \ln W + const . \qquad \text{(R.8.16.6)}$$

R.8.17. Plecînd de la relaţia lui Boltzmann

$$S = k \ln W , \qquad \text{(R.8.17.1)}$$

unde S reprezintă entropia, k-constanta lui Boltzmann, iar W-probabilitatea termodinamică, se poate scrie:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}, \qquad \text{(R.8.17.2)}$$

de unde rezultă raportul probabilităților termodinamice:

$$\frac{W_2}{W_1} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \qquad \text{(R.8.17.3)}$$

în funcție de variația de entropie, ΔS. Pentru calcularea acesteia, vom scrie mai întâi

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T'} \frac{\delta Q_V}{T} + \int_{T_2}^{T'} \frac{\delta Q_V}{T}, \qquad \text{(R.8.17.4)}$$

unde T' este temperatura de echilibru termic, iar $\delta Q_V = \nu C_V dT = 3\nu R dT$ - căldura elemntară schimbată la volum constant, cu $C_V = \frac{i}{2}R = 3R$ $(i = 6)$.

Temperatura T' se determină din condiția de conservare a energiei (principiul I al termodinamicii):

$$\nu C_V (T' - T_1) + \nu C_V (T' - T_2) = 0, \qquad \text{(R.8.17.5)}$$

din care se obține :

$$T' = \frac{T_1 + T_2}{2}. \qquad \text{(R.8.17.6)}$$

Notând $T_1 - T' = T' - T_2 = \Delta T$, se poate scrie $T' = T_1 - \Delta T$, $T' = T_2 + \Delta T$, de unde rezultă $\Delta T = \frac{T_1 - T_2}{2}$.

Având în vedere cele de mai sus, relația (R.8.17.4) conduce la

$$\Delta S = 3\nu R \left[\ln\left(1 - \frac{\Delta T}{T_1}\right) + \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_2}\right) \right]. \qquad \text{(R.8.17.7)}$$

Notând $\frac{\Delta T}{T_{1,2}} = x << 1$, se poate utiliza aproximația $\ln(1 \pm x) \simeq \pm x$ şi expresia de mai sus devine:

$$\Delta S \simeq 3\nu R \Delta T \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad \text{(R.8.17.8)}$$

cu valoarea numerică $\Delta S \simeq 2{,}90 \times 10^{-4}$ J/K. Modulul căldurii schimbate de cele două părți este $Q_{12} = \nu C_V \Delta T \simeq 24{,}9$ J.

Înlocuind rezultatele de mai sus în (R.8.17.3), se găseşte

$$\frac{W_2}{W_1} \sim \exp\left(10^{19}\right).$$

Dacă aceaşi cantitate de căldură (Q_{12}) va fi cedată de compartimentul rece celui cald, atunci variația de entropie rezultată va fi egală cu $\Delta S' = -\Delta S = -1{,}38 \times 10^{-12}$ J/K, conducând la

$$\frac{W_2'}{W_1} \sim \exp\left(10^{-19}\right).$$

*R.8.18. (a) Ținînd cont de expresiile (8.11) şi (8.12), probabilitatea de ocupare a nivelului cu energia ε_i de către un atom este egală cu:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp(-\varepsilon_i / kT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}, \qquad \text{(R.8.18.1)}$$

cu condiția de normare $\sum_i P(\varepsilon_i) = 1$.

(b) Apelând la definiție (vezi relația (8.13)), suma de stare se poate scrie sub forma:

$$Z_c = \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\varepsilon_i / kT) = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + ... = \frac{1}{1-\exp(-\varepsilon / kT)}, \quad \text{(R.8.18.2)}$$

care reprezintă suma progresiei geometrice cu rația $e^{-\varepsilon/kT}$.

(c) Energia medie se calculează ca:

$$\overline{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i P(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_c} \sum_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = kT^2 \frac{d \ln Z_c}{dT}. \quad \text{(R.8.18.3)}$$

Înlocuind acum, în relația de mai sus, expresia (R.8.18.2), rezultă:

$$\overline{\varepsilon} = -kT^2 \frac{d}{dT}\left[\ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)\right] = \frac{\varepsilon}{\exp(\varepsilon / kT) - 1} = kT \frac{x}{e^x - 1}, \quad \text{(R.8.18.4)}$$

cu $x=\varepsilon/kT$. Relația (R.8.18.4) reprezintă binecunoscuta *formulă a lui Planck*, pentru *energia medie a unui oscilator liniar*.

*R.8.19. Utilizând relația de definiție, precum şi pe (8.19.1), se poate scrie:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[NkT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right]. \quad \text{(R.8.19.1)}$$

Pentru calculul entropiei, se pleacă de la relația $dS=\delta Q_V/T=dU_V/T$, din care se obține:

$$S = \int \frac{dU_V}{T}. \quad \text{(R.8.19.2)}$$

Utilizând din nou expresia (8.19.1), se găseşte:

$$dU_V = d\left(NkT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_V = \left(2NkT \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} + NkT^2 \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial T^2}\right) dT. \quad \text{(R.8.19.3)}$$

Din ultimele două ecuații rezultă:

$$S = \int \frac{dU_V}{T} = 2Nk \int \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} dT + Nk \int T \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial T^2} dT. \quad \text{(R.8.19.4)}$$

Efectuând a doua integrală din membrul drept al lui (R.8.19.4) prin părți, se obține următoarea expresie pentru entropie:

$$S = Nk \int \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} dT + NkT \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} = Nk\left[\ln Z_c + T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right]. \quad \text{(R.8.19.5)}$$

Energia liberă se poate scrie sub forma:

$$F = U - TS = -NkT \ln Z_c, \quad \text{(R.8.19.6)}$$

de unde rezultă formula:

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln Z_c, \quad \text{(R.8.19.6)}$$

adică relația de demonstrat (8.19.2).

R.8.20. (a) Se poate scrie consecutiv:

$$Z_c = \frac{m^3}{a} \int \cdots \int e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dx dy dz dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \frac{m^3}{a} \int\int\int dx dy dz \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x\right)^3 = \frac{Vm^3}{a}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x\right)^3. \quad \text{(R.8.20.1)}$$

Apelând la integralele Poisson (relațiile (7.41)), relația de mai sus devine:

$$Z_c = \frac{V}{a}(2\pi mkT)^{3/2}, \quad \text{(R.8.20.2)}$$

adică tocmai expresia (8.20.2).

(b) Utilizând relația (R.8.18.3):

$$\overline{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}, \quad \text{(R.8.20.3)}$$

cu Z_c dat de (R.8.20.2), se găseşte expresia:

$$U = N\overline{\varepsilon} = N\frac{3kT}{2} = \nu\frac{3RT}{2}, \qquad \text{(R.8.20.4)}$$

din care rezultă:

$$C_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3R}{2}. \qquad \text{(R.8.20.5)}$$

*R.8.21. (a) Întrucât fiecare atom poate oscila pe trei direcţii reciproc perpendiculare, cei N_A atomi dintr-un mol pot fi asimilaţi cu un sistem de $3N_A$ oscilatori. Atunci energia internă se poate calcula, ţinând cont de expresia energiei medii a unui oscilator (relaţia (R.8.18.4)), obţinându-se:

$$U = 3N_A\overline{\varepsilon} = \frac{3N_A\varepsilon}{\exp(\varepsilon/kT)-1}. \qquad \text{(R.8.21.1)}$$

(b) Având în vedere relaţia de mai sus, se găseşte pentru căldura molară expresia:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3N_A\varepsilon^2}{kT^2}\cdot\frac{\exp(\varepsilon/kT)}{[\exp(\varepsilon/kT)-1]^2}. \qquad \text{(R.8.21.2)}$$

În cazul temperaturilor joase ($T\to 0$), se poate neglija la numitor 1 faţă de $\exp(\varepsilon/kT)$ şi rezultă $C_V\to 0$.

La temperaturi înalte ($T\to\infty$), se utilizează la numitor dezvoltarea în serie $e^x=1+x+x^2/2+...$, reţinându-se numai primii doi termeni, iar la numărător se înlocuieşte exponenţiala cu 1; se obţine astfel $C_V\to 3R$.

(c) Se pleacă de la formula (vezi relaţia (8.19.2)):

$$S = \frac{U}{T} + N_A k\ln Z_c, \qquad \text{(R.8.21.3)}$$

în care Z_c este de forma (vezi relaţia (R.8.18.2)):

$$Z_c = \frac{1}{1-\exp(-\varepsilon/kT)}, \qquad \text{(R.8.21.4)}$$

sau:

$$\ln Z_c = -\ln(1-e^{-x}), \qquad \text{(R.8.21.5)}$$

cu $x=\varepsilon/kT$. Ţinând cont şi de (R.8.21.1), din (R.8.21.3) se obţine:

$$S = -N_A k\ln[1-\exp(-\varepsilon/kT)] + \frac{3N_A\varepsilon}{T[\exp(\varepsilon/kT)-1]}. \qquad \text{(R.8.21.6)}$$

La temperaturi scăzute, are loc inegalitatea $e^{-x}<<1$ şi utilizând aproximaţia $-\ln\left(1-e^{-x}\right)\cong e^{-x}$, expresia (R.8.21.6) capătă forma:

$$S = kN_A\exp(-\varepsilon/kT) + \frac{3N_A\varepsilon}{T[\exp(\varepsilon/kT)-1]}. \qquad \text{(R.8.21.7)}$$

În cazul general, N_A se substituie cu N.

*R. 8.22. Înlocuind valorile numerice în relaţia (8.22.1), se obţine:

1) $T_g\approx 0{,}05$ K;

2) $T_g\approx 6{,}5\times 10^4$ K.

Din cele de mai sus reiese că metoda clasică este valabilă pentru toate gazele moleculare şi atomice, dar nu şi în cazul electronilor din metale.

ANEXA 1

Constante fizice

Denumire	Simbol	Valoare numerică
Numărul lui Avogadro	N_A	6.0221415×10^{23} mol^{-1}
Numărul lui Loschmidt	N_L	2.6867773×10^{25} m^{-3}
Constanta universală a gazelor perfecte	R	8.314472 J/mol·K
Constanta lui Boltzmann	k	$1.3806505 \times 10^{-23}$ J/K
Constanta lui Planck	h	$6.6260693 \times 10^{-34}$ J·s
Unitatea atomică de masă	*u.a.m.*	$1.660538\,86 \times 10^{-27}$ kg
Constanta Stefan-Boltzmann	σ	5.670400×10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4}
Sarcina electrică elementară	e	$1.602176\,53 \times 10^{-19}$ C
Masa de repaus a electronului	m_e	$9.1093826 \times 10^{-31}$ kg

Condiții normale pentru gazul ideal

- Presiunea: p_0=1 atm=760 Torr=1,01325×10^5 Pa,
- Temperatura: T_0=273,15 K; t_0=0 °C,
- Volumul molar: $V_{\mu 0}$= 22.413 996 ×10^{-3} m^3/mol.

Unităţi de măsură şi formule de conversie

Energie, căldură

1 J=10^7 erg=0,2389029 cal=0,6242×10^{19} eV
1 erg=10^{-7} J=0,2389029×10^{-7} cal=0,6242×10^{12} eV
1 cal= 4.18580 J= 4.18580×10^7 erg=2,612570×10^{19} eV
1 eV= 1.602177×10^{-19} J= 1.602177×10^{-12} erg=0,382765×10^{-19} cal

Presiune

1 N/m^2=10^{-5} bar=1,01972×10^{-5} at=9,86923×10^{-6} atm=7,50062×10^{-3} Torr=0,101972 mm H_2O
1 bar=10^5 N/m^2
1 at=1 kgf/cm^2=9,80665×10^5 N/m^2
1 atm=1,01325×10^5 N/m^2
1 mm Hg=1 Torr=1,333224×10^2 N/m^2
1 mm H_2O=9,80665 N/m^2

ANEXA 2

Elemente de calcul diferențial

Derivate parțiale. Să considerăm un sistem, a cărui stare este descrisă de un set de trei parametri: *x*, *y*, z. *Ecuația de stare* a sistemului se poate scrie sub forma generală

$$f(x,y,z)=0. \qquad \text{(A2. 1)}$$

Una dintre variabilele alese poate fi exprimată ca funcție de celelalte două, de exemplu, *z*-în funcție de perechea de variabile independente (*x*, *y*):

$$z=z(x,y), \qquad \text{(A2.2)}$$

acesta fiind un alt mod de a exprima ecuația de stare a sistemului.

Diferențiala lui *z* din (A2.2) se scrie sub forma:

$$dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \qquad \text{(A2.3)}$$

în care cantitățile din paranteze se numesc *derivate parțiale*, iar indicii *y* şi *x* indică variabila care se consideră constantă în operația respectivă de derivare.

Dacă considerăm acum *x* ca funcție de *y* şi *z*, putem scrie relația:

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \qquad \text{(A2.4)}$$

Substituind ultima expresie în (A2.3) şi grupând termenii, se obține:

$$\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y-1\right]dx+\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]dy=0. \qquad \text{(A2.5)}$$

Variabilele *y* şi *z* fiind independente, pentru a fi satisfăcută relaţia de mai sus, trebuie ca expresiile din parantezele drepte să se anuleze. Astfel, din prima paranteză rezultă:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}, \text{ analog } \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \text{ şi } \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}. \quad \text{(A2.6)}$$

Din cealaltă paranteză şi a doua relaţie din (A2.6) se obţine relaţia:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad \text{(A2.7)}$$

care permite exprimarea unei derivate parţiale în funcţie de celelalte două.

Relaţiile (A2.6) şi (A2.7) sunt valabile pentru orice set de parametri de stare (x, y, z), dintre care doi sunt variabile independente, iar al treilea- funcţie de celalte două variabile.

Diferenţiale totale exacte. Fie $F(x,y)$ o funcţie de stare, iar parametrii de stare *x* şi *y*-variabile independente. Diferenţiala acestei funcţii:

$$dF(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy, \quad \text{(A2.8)}$$

respectă forma generală a unei forme diferenţiale:

$$dF = A(x,y)dx + B(x,y)dy \quad \text{(A2.9)}$$

şi este în acest caz o diferenţială total exactă. Ea are proprietatea că *variaţia sa nu depinde de transformarea pe care o suferă sistemul, ci numai de starea iniţială şi starea finală.* Pentru un proces finit, variaţia ei se calculează prin integrare:

$$\Delta F = \int_1^2 dF(x,y) = F(x_2,y_2) - F(x_1,y_1). \quad \text{(A2.10)}$$

Se observă imediat că *pentru o transformare ciclică* (integrala pe un contur închis), *variaţia funcţiei de stare este egală cu zero*:

$$\oint dF(x,y) = 0. \quad \text{(A2.11)}$$

Condiţia necesară şi suficientă pentru ca o formă diferenţială de tipul (A2.9) să fie o diferenţială totală exactă este să fie satisfăcută egalitatea:

$$\left(\frac{\partial A(x,y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B(x,y)}{\partial x}\right)_y. \quad \text{(A2.12)}$$

Dacă $F(x,y)$ este funcţie de stare, atunci condiţia de mai sus ia forma:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}. \quad \text{(A2.13)}$$

adică *derivatele parţiale mixte de ordinul al doilea* (indiferent de ordinea derivării) *ale unei funcţii de stare sunt egale.*

Dacă *F* este funcţie de trei variabile, *x*, *y*, *z*, atunci diferenţiala ei este egală cu:

$$dF(x,y,z) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz, \quad \text{(A2.14)}$$

iar condiţiile ca $dF(x,y,z)$ să fie diferenţială totală se scriu sub forma:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right)_z; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial y}\right)_x; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial x}\right)_y. \quad \text{(A2.15)}$$

ANEXA 3

Tabelul 1. Funcția (integrala) erorilor, $erf(x)=(2/\sqrt{\pi})\int_0^x e^{-t^2}\,dt$.

x	$erf(x)$	x	$erf(x)$
0,00	0,00000	1,01	0,84681
0,01	0,01128	1,02	0,85083
0,02	0,02256	1,03	0,85478
0,03	0,03384	1,04	0,85864
0,04	0,04511	1,05	0,86243
0,05	0,05637	1,06	0,86614
0,06	0,06762	1,07	0,86977
0,07	0,07885	1,08	0,87332
0,08	0,09007	1,09	0,87680
0,09	0,10128	1,10	0,88020
0,10	0,11246	1,11	0,88353
0,11	0,12362	1,12	0,88678
0,12	0,13475	1,13	0,88997
0,13	0,14586	1.14	0,89308
0,14	0,15694	1,15	0,89612
0,15	0,16799	1,16	0,89909
0,16	0,17901	1,17	0,90200
0,17	0,18999	1,18	0,90483
0,18	0,20093	1,19	0,90670
0,19	0,21183	1,20	0,91031
0,20	0,22270	1,21	0,91295
0,21	0,23352	1,22	0,91553
0,22	0,24429	1.23	0,91805
0,23	0,25502	1,24	0,92050
0,24	0,26570	1,25	0,92290
0,25	0,27632	1,26	0,92523
0,26	0,28689	1,27	0,92751
0,27	0,29741	1,28	0,92973
0,28	0,30788	1,29	0,93189
0,29	0,31828	1,30	0,93400
0,30	0,32862	1,31	0,93606
0,31	0,33890	1,32	0,93806
0,32	0,34912	1,33	0,94001

0,33	0,35927	1,34	0,94191
0,34	0,36936	1,35	0,94376
0,35	0,37938	1,36	0,94556
0,36	0,38932	1,37	0,94731
0,37	0,39920	1,38	0,94901
0,38	0,40900	1,39	0,95067
0,39	0,41873	1,40	0,95228
0,40	0,42839	1,41	0,95385
0,41	0,43796	1,42	0,95537
0,42	0,44746	1,43	0,95685
0,43	0,45688	1,44	0,95829
0,44	0,46622	1,45	0,95969
0,45	0,47548	1,46	0,96105
0,46	0,48465	1,47	0,96237
0,47	0,49734	1,48	0,96365
0,48	0,50274	1,49	0,96489
0,49	0,51166	1,50	0,96610
0,50	0,52049	1,51	0,96727
0,51	0,52924	1,52	0,96481
0,52	0,53789	1,53	0,96951
0,53	0,54646	1,54	0,97058
0,54	0,55493	1,55	0,97162
0,55	0,56332	1,56	0,97262
0,56	0,57161	1,57	0,97360
0,57	0,57981	1,58	0,97454
0,58	0,58792	1,59	0,97546
0,59	0,59593	1,60	0,97634
0,60	0,60385	1,61	0,97720
0,61	0,61168	1,62	0,97803
0,62	0,61941	1,63	0,97884
0,63	0,62704	1,64	0,97962
0,64	0,63458	1,65	0,98037
0,65	0,64202	1,66	0,98110
0,66	0,64937	1,67	0,98181
0,67	0,65662	1,68	0,98249
0,68	0,66378	1,69	0,98315
0,69	0,67084	1,70	0,98379
0,70	0,67780	1,71	0,98440

0,71	0,68466	1,72	0,98500
0,72	0,69143	1,73	0,98557
0,73	0,69810	1,74	0,98613
0,74	0,70467	1,75	0,98667
0,75	0,71115	1,76	0,98719
0,76	0,71753	1,77	0,98769
0,77	0,72382	1,78	0,98817
0,78	0,73001	1,79	0,98864
0,79	0,73610	1,80	0,98909
0,80	0,74210	1,81	0,98952
0,81	0,74800	1,82	0,98994
0,82	0,75381	1,83	0,99034
0,83	0,75952	1,84	0,99073
0,84	0,76514	1,85	0,99111
0,85	0,77066	1,86	0,99147
0,86	0,77610	1,87	0,99182
0,87	0,78143	1,88	0,99215
0,88	0,78668	1,89	0,99247
0,89	0,79184	1,90	0,99279
0,90	0,79690	1,91	0,99308
0,91	0,80188	1,92	0,99337
0,92	0,80676	1,93	0,99365
0,93	0,81156	1,94	0,99392
0,94	0,81627	1,95	0,99417
0,95	0,82089	1,96	0,99442
0,96	0,82542	1,97	0,99466
0,97	0,82987	1,98	0,99489
0,98	0,83423	1,99	0,99511
0,99	0,83850	2,00	0,99532
1,00	0,84270		

BIBLIOGRAFIE

(în ordine cronologică)

1. ××× *Problems in Termodinamics and Statistical Physics*, ed. P. T. Lansberg, Pion. London, 1971 (trad. l. rusă, Izd. "Mir", Moskva, 1974).

2. V. L. Ghinzburg, L. M. Levin, D. V. Sivuhin, I. A. Iakovlev, Sbornik Zadaci po Obşcemu *Kursu Fiziki-Termodinamika i Molekulearnaia Fizika*, Izd. "Nauka", Moskva, 1976.

3. ××× *Handbook of mathematical functions*, ed. M. Abramowitz and I. A. Stegun (trad. l. rusă, Izd. "Mir", Moskva, 1979).

4. C. Plăviţu, I. Petrea, A. Hristev, L. Georgescu, D. Borşan, V. Dima, R. Moldovan, *Fizică moleculară-probleme*, Ed. did. şi ped., Bucureşti, 1981.

5. Margareta Ignat, *Întrebări şi Exerciţii de Termodinamică şi Fizică Statistică*, Ed. Şt. şi Enciclop., Bucureşti, 1981.

6. F. W. Sears, M.W. Zemansky, H.D. Young, *Fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

7. V. C. Volkenstein, *Sbornik zadaci po obşcemu kursu fiziki*, Izd. "Nauka", Moskva, 1985.

8. T. Lowe, J. F. Rounce, *Calculations for A-Level Physics*, Stanley Thornes (Publishers) Ltd., 1987.

9. A. A. Pinsky, *Problems in Physics*, Mir Publishers, Moscow, 1988.

10. Gabriela Cone, *Probleme de termodinamică şi fizică statistică cu soluţii: pentru uzul studenţilor*, Institutul Politehnic, Bucureşti, 1992.

11. C. N. Plăviţu, *Fizica fenomenelor termice*, Vol. 1-3, Editura Hyperion XXI, Bucureşti, 1992-1994.

12. I. M. Popescu, G. F. Cone, Gh. A. Stanciu, *Probleme de fizică rezolvate*, Ed. Did. şi Ped., R. A., Bucureşti, 1993.

13. A. Leca, *Proprietăţile termofizice şi termodinamice: solide, lichide, gaze*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1994.

14. V. Voiculescu, *Probleme de fizică pentru admiterea în învăţământul superior: probleme de termodinamică*, Apollo, Craiova, 1995.

15. E. Luca, Gh. Zet, C. Ciubotaru, Fizica: Mecanică, fizică statistică şi termodinamică, vol. 1, Ed. Şt., Bucureşti, 1995.

16. A. Hristev, *Probleme rezolvate de fizică*, ed. a 4-a, Vol. 2, APH, Bucureşti, 1996.

17. D. Tănase, *Probleme de fizică: termodinamică, fizică moleculară şi căldură*, Teora, Bucureşti, 1996.

18. Violeta Georgescu, Mardare Sorohan, *Fizică moleculară*, Ed. Univ. Iaşi, 1996.

19. Leontie Liviu, *Probleme de Fizică Moleculară (Teoria Cinetico-Moleculară a Gazelor, Elemente de Fizică Statistică)*, Ed. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, 1997.

20. E. Petrescu, *Culegere de probleme de termodinamică şi fizică statistică*, Universitatea Politehnică, Bucureşti, 1997.

21. D. Toma, *Termodinamică şi fizică statistică: culegere de probleme*, Universitatea "Dunărea de Jos", Galaţi, 1998.

22. A. Hristev, *Introducere în termodinamică*, Ed. a II-a, APH, Bucureşti, 1998.

23. C. N. Plăviţu, *Termodinamica*, Editura Victor, Bucureşti, 2000.

24. Eugenia Cărbunescu, *Termodinamică şi fizică statistică: probleme rezolvate*, Printech, Bucureşti, 2000.

25. Ruxandra Atasiei, M. Cristea, A. Nenciu, C. Ghizdeanu (coord.), *Culegere de probleme de termodinamică şi fizică statistică*, Matrix Rom, Bucureşti, 2001.

26. I. M. Popescu, *Fizica: termodinamica*, Politehnica Press, Bucureşti, 2002.

27. Margareta Ignat, *Probleme de termodinamică*, Ed. Univ. "Al. I. Cuza", Iaşi, 2002.

28. I. Ivanov, *Probleme rezolvate de fizică clasică: nivel universitar*, Matrix Rom, Bucureşti, 2002.

29. http://physics.nist.gov/cuu/Constants/, 2002 CODATA recommended values, The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty.

30. Sabina Ştefan, *Fizica fenomenelor termice: culegere de probleme*, Credis, Bucureşti, 2003.

31. Adriana Isvoran, *Culegere de probleme de termodinamică şi fizică moleculară*, Mirton, Timişoara, 2003.

32. S. B. Cahn, G. D. Mahan, and B. E. Nadgorny, *A Guide to Physics Problems, Part 2: Thermodynamics, Physical Statistics and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.

33. C. N. Plăviţu, *Fizică statistică*, Editura Victor, Bucureşti, 2004.

34. F. Uliu, *Fizica fenomenelor termice*, Tipografia Universităţii, Craiova, 2004.

35. V. Malinovschi, *Metode de rezolvare a problemelor de fizică*: vol.II: Termodinamică şi fizică moleculară, Paralela 45, Piteşti, 2004.

36. Cristina Zăroiu, *Probleme rezolvate şi teme de fizică*: vol.II, Ed. Univ., Piteşti, 2005.

37. Simona Pretorian, *Elemente de fizică în probleme rezolvate şi propuse*, Politehnica, Timişoara, 2005.

38. Violeta Georgescu, Liviu Leontie, Mardarie Sorohan, *Fizică Moleculară şi Termodinamică*, Ed. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 2006.

39. Violeta Georgescu, Liviu Leontie, *Termodinamică. Hidrodinamică. Dispersie*, Ed. TEHNOPRESS, Iaşi, 2006.